

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES.

PAR

M. P. GENVRESSE.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ETHER ACÉTYLACÉTIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 3 mars 1891, devant la Commission d'Examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*

LIPPMANN, { *Examinateurs.*
DITTE, {

PARIS.

GAUTHIER VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 35.

1891.

SÉRIE A, N° 151.

N° D'ORDRE

709.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. P. GENVRESSE.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ÉTHÉR ACÉTYLACÉTIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 3 mars 1891, devant la Commission d'Examen.

MM. FRIEDEL, *Président.*

LIPPMANN, } *Examineurs.*
DITTE, }

ACAD.
JGD.BAT.
BIBL.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1891

ACADÉMIE DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur...	Géométrie supér.
Professeurs honoraires	PASTEUR.	
	DUCHARTRE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS.	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	HERMITE.....	Algèbre supérieure,
	TROOST.....	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	O. BONNET.....	Astronomie.
	TISSERAND.....	Astronomie.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE.....	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
Professeurs.....	BOUSSINESQ.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	PICARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	POINCARÉ.....	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	N.....	Géologie.
Professeurs adjoints..	WOLF.....	Physique céleste.
	CHATIN.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	JOLY.....	Chimie.
Secrétaire.....	PHILIPPON.	

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,

17010

Quai des Grands-Augustins, 55.

A

MONSIEUR CHARLES FRIEDEL,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

A

MONSIEUR ALPHONSE COMBES,

DOCTEUR ÈS SCIENCES.

Hommage de profonde reconnaissance

P. GENVRESSE.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE

L'ÉTHER ACÉTYLACÉTIQUE.

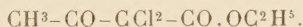
PREMIÈRE PARTIE.

ACTION DU CHLORE ET DU CHLORURE DE SULFURYLE
SUR L'ÉTHER ACÉTYLACÉTIQUE.
ÉTHERS ACÉTYLACÉTIQUES CHLORÉS.

HISTORIQUE.

Le premier travail en date sur les éthers acétylacétiques chlorés est celui de M. Conrad ⁽¹⁾.

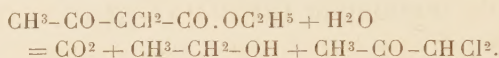
Ce savant fit passer un courant de chlore sec à travers de l'éther acétylacétique refroidi. De l'acide chlorhydrique se dégagait, et l'opération fut continuée, tant que du chlore fut absorbé. En opérant ainsi, M. Conrad obtint un corps dont la formule brute est $C^6H^8Cl^2O^3$; il en représenta la constitution par le schéma



(1) *Liebig's Annalen*, t. CXXVIII, p. 232.

Il établit cette formule sur les trois expériences suivantes :

1° Il traita son éther bichloré par de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique et il chauffa à 200° en tubes scellés; il obtint de l'acétone bichlorée dyssymétrique, de l'acide carbonique et de l'alcool. Il traduisit cette réaction par l'équation suivante

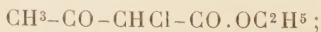


2° Il saponifia ensuite incomplètement son composé par la potasse, et il obtint de l'éther acétique, de l'éther acétique bichloré, de l'acétate et du dichloracétate de potasse.

3° Il fit passer un courant de chlore à travers les éthers acétylacétiques substitués, en suivant la même marche que pour l'éther acétylacétique; un seul atome d'hydrogène fut remplacé par un atome de chlore.

Les deux premières expériences s'expliqueraient également si l'on admettait pour le dérivé bichloré la formule de constitution $\text{CHCl}^2\text{-CO-CH}^2\text{-CO.OC}^2\text{H}^5$. Quant à la dernière, M. Conrad a pu ne pas faire passer le chlore assez longtemps, et il peut aussi arriver que le chlore n'agisse pas sur les éthers acétylacétiques substitués comme sur l'éther acétylacétique.

Quelque temps après, M. Allihn ⁽¹⁾ fit réagir le chlorure de sulfuryle sur l'éther acétylacétique, molécule à molécule. Il se dégage de l'acide sulfureux et de l'acide chlorhydrique. Le liquide obtenu, soumis à la distillation, passe presque tout entier de 193° à 195° sous la pression ordinaire. La formule brute du corps distillé est $\text{C}^6\text{H}^9\text{ClO}^3$. M. Allihn lui donne la constitution



(1) *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. II, p. 259.

1° Parce qu'il donne des sels;

2° Parce que, si l'on traite une molécule d'éther acétylacétique par deux molécules de chlorure de sulfuryle, il se forme un éther acétylacétique bichloré, qui n'est plus susceptible d'engendrer des sels.

M. James ⁽¹⁾, dans son travail sur l'éther acétylacétique cyané, donne à l'éther acétylacétique monochloré la formule de constitution $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}.\text{OC}^2\text{H}^5$. Il ne démontre pas cette formule, et il ne dit point comment il a préparé le composé chloré.

M. Haller ⁽²⁾, en reprenant le travail de M. James, trouva que l'éther acétylacétique cyané obtenu par ce dernier a les mêmes propriétés que celui qui se forme, lorsque l'on traite l'éther acétylacétique sodé par le chlorure de cyanogène; dès lors, pour M. Haller, la formule de constitution du dérivé monochloré dont il part est



il n'en donne point *la préparation*: les rendements en éther cyané qu'il a obtenus sont peu considérables.

M. Mewes ⁽³⁾ a ensuite préparé un dérivé trichloré de l'éther acétylacétique, en faisant réagir sur ce corps du chlore au soleil; sa formule de constitution est d'après lui $\text{CHCl}_2-\text{COH} = \text{CCl}-\text{CO}.\text{OC}^2\text{H}^5$, parce que, traité par la potasse, ce corps lui a donné du monochloracétate et du dichloracétate de potasse. Il n'indique pas comment il a différencié l'un de l'autre ces deux sels, ni s'il les a séparés.

La préparation du corps précédent a donné en même temps à M. Mewes un corps dont l'analyse élémentaire répond à la formule $\text{C}^6\text{H}^6\text{Cl}^4\text{O}^3$. M. Mewes fait lui-même

⁽¹⁾ *Journal of the chemical Society*, avril 1887, p. 287.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. CIV, p. 1627.

⁽³⁾ *Liebig's Annalen*, t. CCXXV, p. 60.

observer que, étant donnée l'étude qu'il en a faite, ce corps doit être un mélange d'éther acétylacétique trichloré et d'éther acétylacétique à un degré de chloruration plus avancé.

Enfin M. Ossipoff (Note insérée dans le *Journal de la Société chimique et physique russe*, t. XIX, p. 333, et reproduite dans le *Bulletin de la Société chimique*, t. LI, p. 165, au sujet de mes expériences) a fait quelques observations relatives à l'influence de la température sur la chloruration successive de l'éther acétylacétique.

Voici le contenu de cette Note *in extenso* :

« 1° Dans les conditions de température de 18°-20° C, il ne se forme que de l'éther acétylacétique monochloré, obtenu pour la première fois par M. Allihn; son point d'ébullition était 192°-198°, et le dosage du chlore a donné 20,18 pour 100.

» 2° 10 grammes d'éther acétylacétique après la chloruration à la température de 50°, au bain-marie jusqu'à poids à peu près invariable, ont donné :

5 grammes de produit bouillant à.....	208°-212°
8 " " 	212°-230°.

» La dernière fraction, après une nouvelle distillation, a fourni 3^{sr},5 de produit bouillant à 214°-217° et 3^{sr},5 bouillant à 217°-230°. Les dosages du chlore m'ont donné, pour le produit bouillant à 208°-212°, 34,16 pour 100 et pour celui du point d'ébullition à 214°-217°, 37,11 pour 100.

» Quant à la fraction avec le point d'ébullition 217°-230°, elle contenait 53,31 pour 100 de Cl.

» 3° En chauffant 19^{sr} d'éther acétylacétique à 100°, je n'ai obtenu après la chloruration qu'une seule fraction bouillant à 208°-212°. »

M. Ossipoff aurait dû ajouter au premier alinéa : si on arrête le courant de chlore, lorsque tout l'éther acétylacé-

tique est monochloré. En effet, il résulte des expériences de M. Conrad que le produit final de l'action du chlore sur l'éther acétylacétique à basse température est de l'éther acétylacétique bichloré, lorsque le chlore est en excès. M. Ossipoff n'a fait que le dosage du chlore; or

	Cl pour 100.
Le dérivé monochloré contient.....	21,58
Le dérivé bichloré » 	35,6
Le dérivé trichloré » 	45,6
Le dérivé tétrachloré » 	52,9

Ces chiffres, excepté les derniers, ne sont point ceux de M. Ossipoff, et le produit qui lui a donné 53,31 pour 100 de chlore ne devait pas être bien pur, son point d'ébullition étant compris entre 217°-230°.

M. A. Combes, en saturant de chlore à haute température et au soleil l'acétylacétone, n'a obtenu que le composé $\text{CCl}^3\text{-CO-CH}^2\text{-CO-CCl}^3$. Je me suis demandé si l'éther acétylacétique, dont la formule de constitution est $\text{CH}^3\text{-CO-CH}^2\text{-CO.OC}^2\text{H}^5$, ne se comporterait pas d'une manière analogue, et si le chlore ne se placerait pas de préférence dans le radical méthyle. S'il en était ainsi, les formules de constitution admises jusqu'à présent pour les dérivés chlorés connus de l'éther acétylacétique devraient être modifiées.

Cette remarque a été le point de départ de mon travail.

DÉRIVÉS MONOCHLORÉS.

La théorie indique qu'il y a deux dérivés monochlorés possibles de l'acide acétylacétique, dont les éthers sont :

1° Le dérivé monochloré γ :



2° Le dérivé monochloré α :



Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans de l'éther acétylacétique refroidi à 0°, on obtient, comme je vais le montrer, un mélange des deux dérivés monochlorés γ et α ; mais le dérivé monochloré γ est en beaucoup plus grande quantité que le dérivé monochloré α .

Si, au contraire, on traite l'éther acétylacétique par le chlorure de sulfuryle molécule à molécule, le dérivé monochloré α se forme seul, et il est pur après une première distillation.

Éther acétylacétique monochloré γ



Pour le préparer, j'ai fait passer un courant de chlore dans de l'éther acétylacétique refroidi à 0°; j'ai opéré le plus souvent sur 200^{gr} d'éther acétylacétique. Le flacon dans lequel se faisait la réaction était taré à l'avance et reporté de temps en temps sur le plateau d'une balance; j'arrêtais l'opération lorsque j'avais obtenu une augmentation de poids de 53^{gr}, ce qui eût correspondu à la substitution d'un atome de chlore à un atome d'hydrogène, si tout l'acide chlorhydrique formé se fût dégagé; mais une grande partie reste dissoute. A la distillation, de l'acide chlorhydrique se dégage d'abord. Il passe ensuite un mélange d'acide chlorhydrique, d'acétone et d'éther acétique; dans la deuxième partie de mon travail je montrerai que, si l'on sature l'éther acétylacétique d'acide chlorhydrique sec et que l'on distille, on obtient de l'acétone, de l'éther acétique et du carbacétylacétate d'éthyle. A partir de 85°, le thermomètre monte brusquement; il s'arrête vers 175°; de l'éther acétylacétique non attaqué distille. Le thermomètre suit une marche régulière de 180° à 188°; à partir de cette température, il ne monte plus que très lentement. J'ai recueilli à part ce qui passait de 187° à 192°. Ce qui distille ensuite est surtout de l'éther acétylacétique mono-

chloré α ; on obtient peu de ce dernier produit par ce procédé. Si l'on s'arrête lorsque le thermomètre marque 200° , il reste dans le ballon une substance noire qui contient un peu de carbacétylacétate d'éthyle, et dont l'étude sera faite plus loin.

Je redistille ce qui a passé de 187° à 192° en mettant à part ce qui bout au-dessous de 188° et au-dessus de 190° . Une troisième distillation donne un produit dont le point d'ébullition, sous la pression ordinaire 188° - 190° , reste constant.

On traite de nouveau l'éther acétylacétique non attaqué dans l'opération précédente par un courant de chlore, pour obtenir une nouvelle quantité de dérivé monochloré γ . Le rendement total portant sur 200^{gr} d'éther acétylacétique est à peu près de 120^{gr} .

L'analyse m'a donné les résultats suivants :

Combustion.

Matière.....	$0,325^{\text{gr}}$
H ² O.....	$0,169$
CO ²	$0,516$

Dosage du chlore.

Matière.....	$0,271^{\text{gr}}$
Ag Cl.....	$0,3305$

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ⁹ ClO.
H.....	5,8	5,47
C.....	43,3	43,77
Cl.....	21,1	21,58

La formule de constitution est



Pour la démontrer, j'ai traité ce corps (100^{gr}) par un courant de chlore. La cornue, dans laquelle j'ai versé le

dérivé monochloré, était adaptée à un réfrigérant ascendant. J'effectuai d'abord l'opération à la température ordinaire; il y a production d'acide chlorhydrique. Lorsque le dégagement de l'acide se ralentit, on chauffe à environ 170° pendant cinq ou six heures. Je distille ensuite. Le thermomètre, placé dans la vapeur, monte lentement de 215° à 222° ; à partir de cette température, sa marche est fort rapide. On sépare ce qui passe de 215° à 222° . Ce qui distille au-dessus m'a servi à obtenir purs des éthers acétylacétiques tétrachloré et pentachloré.

J'ai ensuite rectifié la première portion, en négligeant ce qui distillait au-dessous de 216° et au-dessus de 220° ; une troisième et surtout une quatrième distillation m'ont donné un produit dont le point d'ébullition est très sensiblement constant à 217° - 219° sous une pression de 755^{mm} .

Combustion.

	gr
Matière.....	0,412
H ² O.....	0,118
CO ²	0,458

Dosage du chlore.

Matière.....	0 ^{gr} , 182
Ag Cl.....	0 ^{gr} , 324

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ⁷ Cl ⁵ O ³ .
H.....	3,2	2,9
C.....	30,4	30,83
Cl.....	45,4	45,6

J'ai traité ce corps par de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique et j'ai chauffé le mélange en tubes scellés pendant vingt heures à 170° . Ouverts, ils ont laissé dégager un gaz troublant l'eau de chaux et absorbable par une dissolution de potasse : c'est de l'acide carbonique. J'ai

ensuite distillé le liquide resté dans les tubes, en mettant à part les premières portions, auxquelles j'ai ajouté du carbonate de potasse sec. Après agitation, une petite couche de liquide s'est séparée et est venue à la partie supérieure des tubes dans lesquels je faisais l'opération. Isolée et distillée, elle a passé de 78° à 80° sous la pression ordinaire : c'est le point d'ébullition de l'alcool.

En continuant à distiller le contenu des tubes, j'ai obtenu de l'eau chargée d'acide chlorhydrique; à partir de 110° , la marche du thermomètre est devenue plus rapide pour se ralentir vers 170° ; j'ai recueilli à part ce qui passait de 170° à 185° sous la pression ordinaire. Il ne restait plus alors dans l'appareil que de l'éther acétylacétique trichloré non attaqué, mélangé à des matières charbonneuses.

J'ai séché la portion mise de côté et, après deux distillations fractionnées, j'ai obtenu un corps huileux bouillant de 180° à 182° sous une pression de 758^{mm} .

L'analyse de ce produit m'a donné les résultats suivants:

Combustion.

Matière.....	gr
H ² O.....	0,231
CO ²	0,435
	0,189

Dosage du chlore.

Matière.....	0 ^{gr} ,193
Ag Cl.....	0 ^{gr} ,5115

ou en centièmes

	Trouvé.	Calcule pour C ³ H ² Cl ³ O.
C.....	21,8	22,28
H.....	2,1	1,52
Cl.....	65,5	65,90

Le liquide précédent est de l'acétone trichlorée ayant comme formule de constitution $\text{CCl}_3\text{-CO-CH}_3$. En effet,

traitée par l'ammoniaque aqueuse, elle donne de l'acétamide et du chloroforme. J'ai caractérisé l'acétamide par son odeur et par son point de fusion, et le chloroforme en transformant le liquide ainsi obtenu en formiate de potasse. La réaction qui m'a permis de fixer la formule de constitution de mon acétone a été indiquée par M. Ch. Cloëz (¹).

En résumé, sous l'influence de l'eau contenant un peu d'acide chlorhydrique, le dérivé trichloré de l'éther acétylacétique s'est transformé en alcool, acide carbonique et acétone trichlorée, ayant comme formule de constitution $\text{CCl}^3\text{-CO-CH}^3$. Celle de l'éther acétylacétique trichloré préparé comme je viens de l'exposer est $\text{CCl}^3\text{-CO-CH}_2\text{-CO.OC}^2\text{H}^5$, et l'équation chimique qui traduit la réaction précédente est



Je puis conclure de là que la formule de constitution du dérivé monochloré que j'étudie est



J'en donnerai plus tard de nouvelles preuves.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

L'éther acétylacétique monochloré γ est un liquide incolore, piquant les yeux, mais beaucoup moins que le dérivé monochloré α ; il bout à $188^\circ\text{-}190^\circ$ sous la pression normale, en se décomposant un peu. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme; sa densité à 0° est 1,20. Sa densité de vapeur prise, à l'aide de l'appareil Hoffmann, dans la vapeur d'aniline, est 5,79.

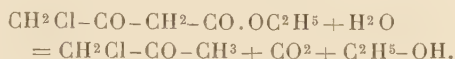
(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, t. IX, p. 145, 6^e série.

Matière.....	0 ^{gr} , 131	
Volume.....	80 ^{cc}	
t°.....	184°	
Pression.....	278 ^{cm}	
		Calculée
		pour
	Trouvée.	C ⁶ H ⁸ ClO ³ .
Densité.....	5,79	5,69

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Action de l'eau.

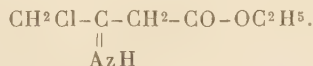
Si on le chauffe en tubes scellés avec de l'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique à 150° pendant huit heures, il donne de l'acide carbonique, de l'alcool et de l'acétone monochlorée, conformément à l'équation



J'ai caractérisé l'acide carbonique et l'alcool, comme précédemment, et l'acétone monochlorée par son point d'ébullition.

Action de l'ammoniaque.

L'ammoniaque sèche réagit sur le dérivé monochloré γ; elle donne de l'eau et un composé ayant comme formule de constitution



Pour préparer ce dernier, je dissous le dérivé monochloré γ dans de l'éther anhydre, je le place dans un mélange de glace et de sel marin, et j'y fais passer un courant de gaz ammoniac sec jusqu'à refus. Il se produit des cristaux qui ne persistent pas. J'ai essayé de les isoler en les essorant rapidement à la trompe, mais au bout de quel-

ques minutes ils avaient à peu près disparu; placés dans un vase bien bouché, ils s'étaient le lendemain transformés en un liquide incolore; on les obtient encore, mais toujours instables, si l'ammoniaque arrive dans le liquide en quantité insuffisante.

J'ai évaporé l'éther dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique et j'ai distillé le liquide restant; il a passé presque tout entier de 91° à 93° , sous une pression de 25^{mm} , en se décomposant partiellement.

Voici les résultats que l'analyse m'a donnés :

Combustion.

Matière.....	0 ^{gr} ,281
H ² O.....	0,169
CO ²	0,453

Dosage du chlore.

Matière.....	0 ^{gr} ,540
AgCl.....	0 ^{gr} ,4605

Dosage de l'azote.

Matière.....	0 ^{gr} ,283
Az à 20° et sous la pression de 745^{mm}	20 ^{cc}

ou en centièmes

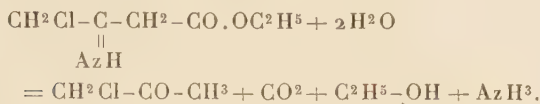
	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ¹⁰ AzO ² Cl.
Az.....	8,63	8,56
H.....	6,7	6,11
C.....	44	44,3
Cl.....	21,1	21,7

Ce liquide est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; sa densité à 0° est 1,17. J'ai déjà dit qu'il bouillait à 91° - 93° sous une pression de 25^{mm} .

Traité par l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique en tubes scellés et à 180° pendant huit heures, il donne de l'acide carbonique, de l'alcool, de l'acétone monochlorée

et de l'ammoniaque qui se combine à l'acide chlorhydrique pour donner du chlorure d'ammonium.

L'équation suivante traduit la réaction :



J'ai mis en évidence l'acide carbonique, l'alcool et l'acétone monochlorée, en employant la méthode indiquée précédemment. La dissolution aqueuse privée d'alcool et d'acétone monochlorée traitée par la potasse m'a donné un dégagement de gaz ammoniac, sous l'influence de la chaleur.

Si l'on mélange une dissolution alcoolique de ce corps et une dissolution alcoolique d'acétate de cuivre, on obtient immédiatement un précipité bleu verdâtre qui, essoré à la trompe, lavé à l'alcool et séché dans le vide pendant quarante-huit heures au-dessus de l'acide sulfurique, donne à l'analyse le résultat suivant :

Dosage du cuivre.

Matière	0 ^{gr} , 251
Cu ² S.	0 ^{gr} , 49

ou en centièmes

		Calculé pour
	Trouvé.	(C ⁶ H ⁹ AzO ² Cl) ² Cu.
Cu.....	16,3	16,4

Placée dans l'étuve à 100°, la matière précédente a perdu à peine 1^{mgr}.

Action de l'iodure de potassium.

L'iodure de potassium réagit sur le dérivé monochloré γ pour donner le dérivé monoiodé γ



Pour préparer ce corps, je dissous le dérivé monochloré γ dans de l'alcool absolu et j'ajoute à la dissolution de l'iodure de potassium un peu plus d'une molécule d'iodure pour une molécule de composé chloré, et je chauffe pendant plusieurs heures au réfrigérant ascendant; le mélange prend la teinte de l'iode et il se forme du chlorure de potassium en excès et le chlorure de potassium formé. Je distille le liquide obtenu d'abord sous la pression ordinaire pour recueillir l'alcool, et ensuite dans le vide. Je mets à part ce qui passe de 110° à 125° sous une pression de 25^{mm} , je le traite par une dissolution très étendue de soude pour le rendre incolore et je le distille de nouveau, toujours dans le vide; la presque totalité passe de 120° à 122° sous une pression de 20^{mm} , un peu colorée par de l'iode mis en liberté.

Dosage de l'iode.

Matière.....	0 ^{gr} , 285
AgI.....	0 ^{gr} , 259

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ⁹ IO ³ .
I.....	49,2	49,6

Le dérivé monoiodé γ est un liquide incolore lorsqu'il vient d'être lavé avec une dissolution de soude étendue; il est plus lourd que l'eau et il bout de 120° à 122° sous une pression de 20^{mm} .

Si on l'abandonne à lui-même, ne fût-ce que pendant une heure, il brunit; au bout de quelques jours, il est tout à fait noir. Agité avec du mercure en excès, il est décomposé; le mercure prend la teinte de l'iodure mercurieux, en devenant en grande partie solide, et il se forme en même temps de l'éther acétylacétique.

J'ai reconnu ce dernier corps :

- 1° En prenant son point d'ébullition,
- 2° En en faisant la combustion.

Matière.....	gr
H ² O.....	0,181
CO ²	0,127
	0,371

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁰ O ³ .
C.....	55,9	55,38
H.....	7,79	7,69

L'hydrogène nécessaire à la production d'éther acétylacétique dans la réaction précédente vient probablement de ce qu'il se forme un dérivé métallique fournissant de l'hydrogène; le précipité lavé à l'éther et chauffé donne un résidu charbonneux.

Action du cyanure de potassium.

Le cyanure de potassium réagit également sur le dérivé monochloré γ , pour donner l'éther acétylacétique cyané γ CH²CAz-CO-CH²-CO.OC²H⁵. Le composé que l'on obtient renferme toujours un peu de chlore; je n'insiste point sur ce corps dont je n'ai pas du reste poussé l'étude bien loin, M. Haller m'ayant appris dans le cours de ses recherches qu'il s'en occupait.

M. Haller a préparé le dérivé cyané γ par la méthode précédente. J'avais démontré quelques mois auparavant (1) que, par l'action directe du chlore sur l'éther acétylacétique, il se forme d'abord de l'éther acétylacétique monochloré, et que le dérivé γ prédomine. M. Haller est parti de l'éther

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CVII, p. 687.

acétylacétique cyané γ pour faire la synthèse de l'acide citrique. Je n'avais point poussé mes recherches de ce côté : M. Grimaux, qui avait déjà fait une synthèse de l'acide citrique, m'ayant informé, quelques jours après la publication de la Note précédente dans les *Comptes rendus*, qu'il avait le désir d'en faire une nouvelle, en partant de l'éther acétylacétique monochloré γ .

La formation du dérivé cyané γ et surtout la synthèse de l'acide citrique de M. Haller sont encore une démonstration du fait que par l'action directe du chlore sur l'acide acétylacétique il se forme d'abord et surtout le dérivé monochloré γ .

L'action de l'ammoniaque sur le dérivé bichloré obtenu en partant de cet éther sera aussi une preuve en faveur de la formule de constitution



Cet éther a été obtenu pour la première fois par M. Allihn ⁽¹⁾, en faisant réagir molécule à molécule le chlorure de sulfuryle sur l'éther acétylacétique, et il lui donna la formule de constitution



Pour démontrer que la formule de constitution proposée par ce savant est exacte, j'ai traité ce corps par un courant de chlore, à froid d'abord, à chaud ensuite; en un mot j'ai suivi la marche qui m'a permis d'établir la constitution de l'éther acétylacétique monochloré γ . J'ai ainsi obtenu un corps liquide bouillant de 221° à 223° sous la pression ordinaire. Sa formule brute est $\text{C}^6\text{H}^7\text{Cl}^3\text{O}^3$, comme le montrent les analyses suivantes :

(¹) *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. II, p. 359.

Combustion.

Matière.....	gr 0,239
H ² O.....	0,71
CO ²	0,267

Dosage du chlore.

Matière.....	0 ^{gr} , 195
Ag Cl.....	0 ^{gr} , 364

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ² H ² Cl ¹ O ¹ .
H.....	3,3	2,9
C.....	30,5	30,83

Ce composé, traité par de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique, en tubes scellés, à 170° pendant huit heures, se transforme, en prenant une molécule d'eau, en acide carbonique, en alcool et un liquide bouillant de 173° à 175° sous la pression ordinaire.

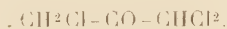
Dosage du chlore.

Matière.....	0 ^{cl} , 181
Ag Cl.....	0 ^{gr} , 489,75

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ² H ² Cl ¹ O ¹ .
Cl.....	66	65,95

La formule de constitution de ce composé est

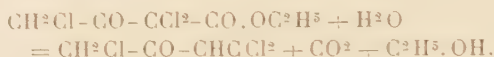


En effet, si on y ajoute de l'ammoniaque aqueuse, on n'obtient pas d'acétamide, ni de chloroforme, mais beaucoup de chlorhydrate d'ammoniaque, ce qui le différencie de l'acétonetrichlorée obtenue précédemment. De plus, traité par l'aniline et la potasse, il ne donne point de phényl-carbylamine.

Je dois donc donner au dernier éther acétylacétique trichloré la formule de constitution



et traduire sa réaction avec l'eau acidulée par l'équation suivante :



On pourrait cependant faire observer que l'action de l'eau sur ce corps s'expliquerait également avec la formule $\text{CHCl}^2\text{-CO-CHCl-CO-OC}^2\text{H}^5$; mais je montrerai plus tard, en étudiant les éthers acétylacétiques bichlorés, que, si l'on traite le dérivé monochloré α par un courant de chlore à 0°, il se forme le composé



Je dois donc admettre, d'après ce qui précède, que la formule de constitution de l'éther acétylacétique monochloré préparé avec l'éther acétylacétique et le chlorure de sulfuryle est $\text{CH}^2\text{-CO-CHCl-CO-OC}^2\text{H}^5$.

L'étude de l'action de l'ammoniaque sur le dérivé bichloré obtenu en faisant réagir le chlore sur le produit de M. Allihn en sera encore une nouvelle preuve.

Sa densité à 0° est 1,195; sa densité de vapeur prise dans la vapeur d'aniline, à l'aide de l'appareil d'Hoffmann, 5,81.

Poids.....	0,120	
Volum.....	7,5	
t°.....	183°	
Pression.....	27 mm	
		Calculée
		pour
	Trouvée.	C ² H ² ClO ² .
Densité.....	5,81	5,69

Action de l'ammoniaque.

J'ai étudié l'action de l'ammoniaque sèche sur ce corps, en suivant la même marche que pour le dérivé monochloré γ . J'ai encore obtenu des cristaux qui ne tardaient pas à se transformer en un liquide incolore qui, distillé dans le vide, passe presque tout entier entre 95° et 97° sous une pression de 25^{mm} .

Voici les résultats que m'a donnés l'analyse complète de ce corps :

Combustion.

Matière	^{gr} 0,302
H ² O	0,171
CO ²	0,481,5

Dosage de l'azote.

Matière	^{gr} 0,326
Az à 12° et sous la pression de 77^{mm} .	23 ^{cc} ,5

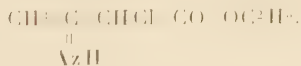
Dosage du chlore.

Matière	^{gr} 0,1407
AgCl	0 ^{gr} ,212,5

ou en centièmes

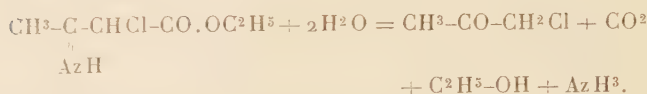
	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ¹⁰ ClAzO ⁴ .
Cl	21,5	21,7
Az	9,1	8,86
H	6,3	6,11
C	43,52	44,63

La formule de constitution de ce corps est



En effet, si on le traite par de l'eau acidulée, par de l'acide chlorhydrique en tubes scellés, à 180° , pendant huit heures, on obtient de l'acide carbonique, de l'acétone mo-

nochlorée, de l'alcool et de l'ammoniaque, conformément à l'équation



Il précipite le cuivre de ses dissolutions.

En résumé, l'ammoniaque sèche se comporte avec l'éther acétylacétique monochloré α , comme avec l'éther acétylacétique monochloré γ .

Action de l'iodure de potassium.

L'iodure de potassium réagit sur le dérivé monochloré α comme sur le dérivé monochloré γ . J'ai préparé l'éther acétylacétique monoiodé α , en suivant la même marche que pour son isomère.

Dosage de l'iode.

Matière.....	0 ^{gr} , 231
Ag I.....	0 ^{gr} , 209,75

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ⁹ IO ³ .
I.....	48,98	49,6

Ce corps CH³-CO-CHI-CO·OC²H⁵ bout vers 125° sous une pression de 20^{mm}, en se décomposant partiellement. Il est plus lourd que l'eau.

Abandonné à lui-même, il brunit rapidement et au bout de quelques jours il est tout à fait noir. Il se comporte vis-à-vis du mercure comme l'éther acétylacétique monoiodé γ .

J'ai déjà dit en parlant de l'action du chlore sur l'éther acétylacétique refroidi qu'on obtient d'abord le dérivé

monochloré, et surtout le dérivé monochloré γ . Il se forme en même temps un peu du dérivé monochloré α . En effet, si l'on fait passer un courant de chlore dans de l'éther acétylacétique chauffé à 170° pendant deux jours, on obtient après plusieurs rectifications successives un composé bouillant de 219° à 223° sous la pression ordinaire et répondant à la formule $C^6H^7Cl^3O^3$, comme le montre le dosage suivant :

Matière.....	0 ^{gr} , 225
Ag Cl.....	0 ^{gr} , 41325

ou en centièmes

		Calculé pour
	Trouvé.	$C^6H^7Cl^3O^3$.
Cl.....	45,5	45,6

Ce corps, chauffé à 170° en tubes scellés pendant huit heures, avec de l'eau additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique, donne de l'acide carbonique, de l'alcool et un composé ayant pour formule $C^3H^3Cl^3O$.

Dosage du chlore.

Matière.....	0 ^{gr} , 199
Ag Cl.....	0 ^{gr} , 525, 5

ou en centièmes

		Calculé pour
	Trouvé.	$C^3H^3Cl^3O$.
Cl.....	65,4	65,9

Ce liquide est un mélange des deux acétones trichlorées ; en effet, additionné d'un peu d'aniline et de potasse, il donne l'odeur de la phénylcarbylamine ; traité par l'ammoniaque aqueuse, il noircit au bout de quelque temps en donnant un peu de chlorhydrate d'ammoniaque et de l'a-

cétamide. Ces deux réactions sont, d'après M. Ch. Cloëz (1), une preuve que les deux acétones sont mélangées.

En préparant le dérivé monochloré γ , j'ai mis de côté les dernières portions qui passaient à la distillation. J'ai pu, en partant de 200^{gr} de matière, isoler une quinzaine de grammes d'un corps ayant comme point d'ébullition fixe 193°-125° sous la pression de 757^{mm}; le dérivé monochloré α bout à cette température.

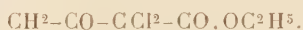
Dosage du chlore.

Matière	0 ^{gr} , 211
AgCl	0 ^{gr} , 181

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ⁵ H ⁹ ClO ³ .
Cl	21,3	21,58

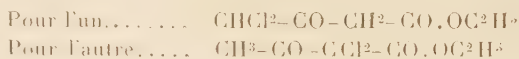
Saturé de chlore à 0°, il donne le dérivé bichloré



Le corps précédent est donc bien le dérivé monochloré α .

ÉTHERS ACÉTYLACÉTIQUES BICHLORÉS.

La théorie indique qu'il y a six dérivés bichlorés possibles de l'éther acétylacétique. Je n'ai pu obtenir que les deux suivants, dont les formules de constitution sont :



Éther acétylacétique bichloré



M. Conrad, comme je l'ai déjà dit, l'a obtenu un peu

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. IX, p. 145, 6^e série.

mélangé à son isomère en saturant de chlore l'éther acétylacétique refroidi. Il lui donna la formule de constitution $\text{CH}^3\text{-CO-Cl}^2\text{-CO.OCC}^2\text{H}^5$.

Pour le préparer chimiquement pur, il faut traiter le dérivé monochloré γ par un courant de chlore, jusqu'à refus. Il ne faut point laisser la température s'élever; sinon, il se produirait un peu d'un dérivé trichloré. Je suis parti de 100^{gr} de l'éther acétylacétique monochloré γ et j'ai obtenu à peu près 90^{gr} du corps précédent.

Je démontrerai plus tard qu'en suivant la marche de M. Conrad on obtient en même temps les deux isomères dont j'ai parlé.

Le produit obtenu distillé passe presque tout entier de 203° à 205° sous une pression de 761^{mm}.

Dosage du chlore.

Matière	0 ^{gr} , 304
Ag Cl.....	0 ^{gr} , 435

ou, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ⁵ Cl ² O ¹ .
Cl.....	35,4	35,6

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

L'éther bichloré précédent bout de 203° à 205° sous une pression de 761^{mm} en se décomposant peu, surtout après une deuxième rectification. Sa densité est 1,31 à 0°. Sa densité de vapeur, prise dans la vapeur d'aniline, à l'aide de l'appareil Hoffmann, est 7,1.

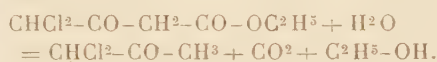
Matière.....	0 ^{gr} , 139
Volume.....	72 ^{cc} , 5
t''	184°
H.....	062

	Trouvée.	Calculée pour $C^2H^4Cl^2O^4$.
Densité.....	7,1	6,82

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

Action de l'eau.

Traité par de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique en tubes scellés et à 170° pendant huit heures, il absorbe une molécule d'eau et se transforme en acide carbonique, en alcool et en acétone dyssymétrique, conformément à l'équation



Son isomère connu, placé dans les mêmes conditions, se comporte de la même manière.

M. Conrad était arrivé à ce résultat avec le corps qu'il avait préparé.

J'ai remarqué, en répétant son expérience, un fait qui avait déjà été signalé par M. Mulder ⁽¹⁾ et par M. Barbaglia ⁽²⁾ et qui est rapporté par M. Cloëz dans sa Thèse de doctorat: c'est que l'acétone bichlorée dyssymétrique n'a pas de point d'ébullition fixe, qu'elle bout de 120° à 170°, mais que cependant, distillée un certain nombre de fois, elle finit par passer vers 120°.

Action du sodium.

Le sodium attaque cet éther avec dégagement d'hydrogène, pour donner un corps pâteux, noirâtre, et que je n'ai pu faire cristalliser; il ne se produit que très peu de chlorure de sodium.

⁽¹⁾ *Zeitschrift für Chemie*, p. 51; 1868.

⁽²⁾ *Deutsch. chem. Ges.*, t. VIII, p. 467.

Action de l'ammoniaque.

Si on le dissout dans de l'éther anhydre, si on le place dans un mélange de glace et de sel et si on fait passer ensuite dans la dissolution un courant de gaz ammoniac sec jusqu'à refus, on obtient des cristaux qui, essorés à la trompe, lavés à l'éther et séchés dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, ont le point de fusion et la composition centésimale de l'acétamide; ils n'en prennent l'odeur caractéristique que lorsqu'on les chauffe.

Combustion.

Matière	gr 0,285
H ² O	0,205
CO ²	0,420

Dosage de l'azote.

Matière.....	0 ^g , 198
Az à 15° et sous la pression de 775 ^{mm} ..	38 ^{cc} , 5

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ² H ³ AzO.
Az.....	24,3	23,9
H.....	8	8,47
C.....	40,2	40,68

Je me suis assuré qu'après plusieurs lavages à l'éther le corps précédent ne contenait plus de chlore. Sous l'influence de la chaleur, il se conduit encore comme l'acétamide.

Ces cristaux, essorés à la trompe, ont abandonné un liquide qui contient nécessairement de l'éther; il renferme également de l'éther acétique et de la dichloracétamide.

J'ai caractérisé l'éther acétique par son point d'ébullition, sa faible solubilité dans l'eau et son analyse élémentaire.

Voici les chiffres que cette dernière m'a donnés :

<i>Combustion.</i>		gr
Matière		0,245
H ² O		0,205
CO ²		0,199

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ¹ H ⁸ O ² .
H.....	9,3	9
C.....	54,3	54,5

La dichloracétamide, débarrassée d'éther et d'éther acétique, cristallise, mélangée d'acétamide. Pour l'obtenir pure, je l'ai redissoute dans l'éther ; les premières portions qui ont cristallisé contenaient surtout de l'acétamide, qui, étant moins soluble, se dépose la première ; une troisième cristallisation m'a donné un corps qui, séché dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, fond à 96° ; sa composition centésimale est également celle de la dichloracétamide.

<i>Combustion.</i>		gr
Matière.....		0,358
H ² O		0,98
CO ²		0,250

Dosage de l'azote.

Matière	0 ^{cr} , 221
Az à 15° et sous la pression de 75 ^{cm} ...	19 ^{cc} , 2

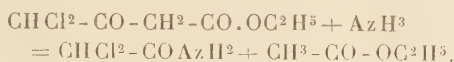
Dosage du chlore.

Matière	0 ^{gr} , 257
AgCl	0 ^{gr} , 571

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ² H ³ Cl ² AzO.
Cl.....	55,1	55,4
Az	11,1	10,93
H.....	3,07	2,5
C.....	19	18,75

En résumé, en présence de l'ammoniaque sèche, le dérivé bichloré obtenu en partant de l'éther acétylacétique monochloré γ ne se comporte pas comme ce dernier, il donne de la dichloracétamide et de l'éther acétique, conformément à l'équation



Sous l'influence d'un excès de gaz ammoniac, il se transforme en partie en acétamide, l'éther acétique donnant difficilement de l'acétamide avec l'ammoniaque à la température ordinaire.

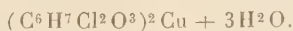
Si l'ammoniaque n'arrive pas en grand excès dans la dissolution éthérée de l'éther acétylacétique bichloré, il ne se forme guère que de la dichloracétamide et de l'éther acétique.

Action de l'acétate de cuivre.

L'éther acétylacétique bichloré



dissous dans un mélange d'alcool et d'éther et traité par une dissolution alcoolique d'acétate de cuivre à la température ordinaire, donne à la longue une poudre verdâtre cristalline, qui augmente avec le temps et surtout si l'on agite. La formule est



Pour doser l'eau de cristallisation, j'ai exposé le corps précédent dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, pendant deux jours; je l'ai pesé; je l'ai ensuite placé dans l'étuve à 120° pendant deux autres jours, et repesé.

Matière	0 ^{gr} . 378
H ² O	0 ^{gr} . 638

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour (C ⁶ H ⁷ Cl ² O ³) Cu + 3 H ² O.
H ² O.....	10,5	10,15

Combustion.

Matière privée d'eau.....	0,206 ^{gr}
H ² O	0,056
CO ²	0,234

-Dosage du cuivre.

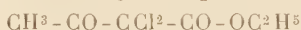
Matière privée d'eau.....	0,340
Cu ² S	0,058

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour (C ⁶ H ⁷ Cl ² O ³) ² Cu.
Cu.....	13,5	13,8
H.....	3,3	3,04
C.....	31,00	31,3

Le deuxième éther acétylacétique bichloré connu ne précipite point avec l'acétate de cuivre.

On connaît un composé cuivrique de l'éther acétylacétique bibromé.

2° Éther acétylacétique bichlore

M. Allihn a préparé cet éther en faisant réagir 2^{mol} de chlorure de sulfuryle sur 1^{mol} d'éther acétylacétique. Il l'a considéré comme étant le même que le produit obtenu par M. Conrad en saturant de chlore l'éther acétylacétique refroidi.

En reprenant cette préparation, 100^{gr} d'éther acétylacétique m'ont donné 110^{gr} de ce composé.

Il bout à 207°-209° sous la pression normale.

Action de l'eau.

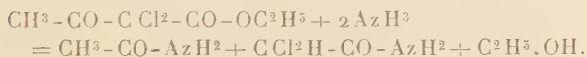
Il se comporte avec l'eau comme son isomère.

Action de l'ammoniaque.

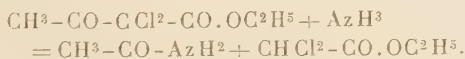
Je l'ai dissous dans l'éther absolu et je l'ai saturé de gaz ammoniac sec. La dissolution éthérée avait été, au préalable, placée dans un mélange de glace et de sel marin. J'ai obtenu en grande quantité des cristaux qui, séparés du liquide qui les baignait, lavés à l'éther et séchés dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, ont le point de fusion de l'acétamide; ils n'en ont point l'odeur, excepté quand on les chauffe.

Le liquide, filtré à la trompe, contient, outre un peu d'acétamide, de l'éther, de l'alcool et de la dichloracétamide, mais je n'ai pu y trouver d'éther acétique. J'ai distingué l'alcool par son point d'ébullition et la dichloracétamide par son point de fusion.

La réaction peut se traduire par l'équation suivante :



Mais cette formule ne représente que ce qui se passe lorsque l'ammoniaque est en excès; s'il n'en est pas ainsi, on a la réaction



En effet, on obtient dans ces conditions de l'acétamide, un peu de dichloracétamide et de l'alcool et de l'éther acétique dichloré.

Pour isoler ce dernier corps, j'ai filtré, afin de me débarrasser de la majeure partie de l'acétamide, et j'ai laissé l'éther sulfurique s'évaporer; l'acétamide et la dichloracétamide dissoutes ont cristallisé; je les ai séparées

par décantation, et j'ai distillé le liquide ainsi obtenu; presque tout a passé vers 154° , sous la pression ordinaire; une deuxième distillation m'a donné un liquide bouillant à 154° sous la même pression: c'est le point d'ébullition de l'éther acétique bichloré. La teneur en chlore est aussi celle de ce dernier corps.

Matière.....	0 ^{gr} , 256
AgCl.....	0 ^{gr} , 4695

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^2H^2Cl^2O^2$.
Cl.....	45,4	45,4

Je note, en passant, que l'éther acétique bichloré dissout un peu de chlorure de calcium.

J'ai exposé précédemment que, avec l'éther acétylacétique bichloré isomère du précédent et incomplètement saturé de gaz ammoniac, on n'obtenait pas d'éther acétique bichloré, mais, au contraire, de l'éther acétique.

L'ammoniaque différencie donc nettement les deux dérivés bichlorés connus de l'éther acétylacétique et établit leur formule de constitution.

L'acétate de cuivre peut également servir à les distinguer l'un de l'autre.

J'ai déjà dit que le corps obtenu par M. Conrad en saturant de chlore l'éther acétylacétique refroidi contenait les deux isomères précédents. Cela, du reste, pouvait se prévoir, étant donné que, en préparant par la chloruration directe le dérivé monochloré γ , on obtient en même temps un peu de dérivé α .

Je m'en suis rendu compte en traitant le corps de M. Conrad par l'ammoniaque sèche, mais en m'arrêtant

avant qu'il en fût saturé. J'ai ainsi obtenu une petite quantité d'éther dichloracétique, que j'ai reconnu à son point d'ébullition.

J'avais espéré pouvoir préparer le dérivé bichloré



en traitant par un courant de chlore à la température de 0° l'éther acétylacétique monochloré α . J'ai ainsi obtenu un corps bouillant à 207°-209° sous une pression de 75^{cm}. Le dosage du chlore m'a donné le résultat suivant :

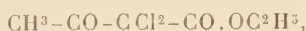
Matière.....	0,264
AgCl.....	0,385

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^4\text{Cl}^2\text{O}^2$.
Cl.....	36	35,6

Ce liquide, traité par l'eau en tubes scellés à la température de 170° pendant huit heures, ne m'a donné que de la dichloracétone dyssymétrique.

L'action du chlore sur le dérivé monochloré α consiste donc à produire le composé



c'est-à-dire que dans la molécule le chlore se place à côté du chlore.

ÉTHERS ACÉTYLACÉTIQUES TRICHLORÉS.

J'ai pu préparer les deux éthers acétylacétiques trichlorés suivants :

- 1° $\text{CCl}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OC}^2\text{H}^5$,
- 2° $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CO}-\text{CCl}_2-\text{CO}-\text{OC}^2\text{H}^5$.

Éther acétylacétique trichloré

J'ai donné sa préparation et démontré sa formule de constitution en étudiant l'éther acétylacétique monochloré γ .

Il bout à 217° - 219° en se décomposant partiellement. On évite cette décomposition partielle en opérant dans le vide; il distille alors de 145° à 150° sous une pression de 4^{cm} .

Il est incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme; sa densité est $1,45$ à 0° .

Dissous dans l'éther anhydre, il est attaqué par le sodium avec dégagement de gaz hydrogène; il y a formation de très peu de chlorure de sodium. Je n'ai pu faire cristalliser le produit formé.

L'action que l'eau exerce sur l'éther trichloré ayant déjà été étudiée, je n'y reviens pas. Je ferai de même pour le composé suivant.

Éther acétylacétique trichloré $\text{CH}^2\text{Cl} - \text{CO} - \text{CCl}^2 - \text{CO} - \text{OC}^2\text{H}^5$.

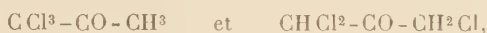
J'ai également donné la préparation de ce corps et établi sa formule de constitution en étudiant l'éther acétylacétique monochloré α .

Il bout à 221° - 223° sous la pression ordinaire, en se décomposant partiellement. Comme son isomère, il vaut mieux le rectifier dans le vide; comme lui, il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

Dissous dans l'éther anhydre, il n'est point attaqué par le sodium.

Le composé obtenu par M. Mewes, en faisant passer un courant de chlore dans l'éther acétylacétique exposé à la lumière solaire, est un mélange des deux isomères précédents. En effet, traité par l'eau acidulée avec de l'acide

chlorhydrique en tubes scellés, à 170° pendant huit heures, il donne un mélange des deux acétones trichlorées

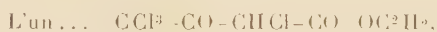


facile à mettre en évidence avec l'ammoniaque aqueuse.

Je venais d'obtenir le mélange de M. Mewes, et d'en faire l'analyse, lorsque le Mémoire de ce savant parut dans les *Liebig's Annalen*.

ÉTHERS ACÉTYLACÉTIQUES TÉTRACHLORÉS.

D'après la théorie, plusieurs dérivés tétrachlorés sont possibles. J'ai pu préparer les deux suivants, qui ont pour formules de constitution



Éther acétylacétique tétrachloré $\text{CCl}^3-\text{CO}-\text{CHCl}-\text{CO}-\text{OC}^2\text{H}^5$.

Pour l'obtenir pur, j'ai fait passer, pendant deux jours, un courant de chlore à travers de l'éther acétylacétique monochloré γ , chauffé à 170°.

Un mélange de dérivés trichloré, tétrachloré et pentachloré de l'éther acétylacétique s'est formé.

Je les ai isolés par plusieurs rectifications successives.

En partant de 100^{gr} de dérivé monochloré γ , j'ai obtenu à peu près 10^{gr} d'un corps distillant de 153° à 155° sous une pression de 35^{mm}, et redistillant à la même température sous la même pression.

Dosage du chlore.

Matière.....	0 ^{gr} , 237
Ag Cl.....	0 ^{gr} , 501

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^6\text{Cl}^4\text{O}^2$.
Cl.....	52,3	52,9
G.....		3

J'ai traité ce corps par de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique à 170°-180° pendant seize heures, et j'ai obtenu de l'acide carbonique, de l'alcool et un corps bouillant de 184° à 186° sous une pression de 755^{mm}, qui possède la teneur en chlore d'une acétone tétrachlorée.

Matière	0 ^{gr} , 170
Ag Cl	0 ^{gr} , 510

ou en centièmes

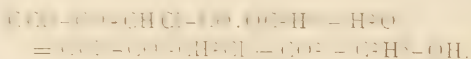
	Trouvé.	Calculé pour C ² H ² Cl ⁴ O.
Cl.....	72,1	72,54

Ce corps est de l'acétone tétrachlorée dyssymétrique; en effet, traitée par l'aniline et la potasse, elle acquiert l'odeur de la phénylcarbylamine; avec l'ammoniaque aqueuse, elle donne un peu de monochloracétamide, que j'ai reconnue à son point de fusion; enfin, avec l'eau, on obtient un hydrate fusible à 39° et ces réactions caractérisent l'acétone tétrachlorée dissymétrique Cl³-CO-CH²Cl.

La formule de constitution de l'éther acétylacétique tétrachloré qui lui a donné naissance est donc



et ce qui se passe en présence de l'eau peut se traduire par l'équation suivante :



Cet éther bout de 153° à 155° sous une pression de 35^{mm}, en se décomposant partiellement; il est incolore, avec une légère teinte jaunâtre; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme. Sa densité à 0° est 1,6.

Éther acétylacétique tétrachloré

J'ai obtenu ce corps en faisant passer un courant de chlore à travers de l'éther acétylacétique monochloré α chauffé à 170°-180°, pendant deux jours; en un mot, j'ai suivi la marche qui m'a donné l'isomère précédent, et j'ai également obtenu un mélange d'au moins trois dérivés chlorés de l'éther acétylacétique, que j'ai séparés par plusieurs distillations fractionnées successives. 80^{gr} de dérivé monochloré α m'ont donné à peu près 10^{gr} d'un corps bouillant de 150° à 152° sous une pression de 20^{mm}. Le dosage du chlore répond à la formule $\text{C}^6\text{H}^6\text{Cl}^4\text{O}^3$.

Matière.....	0 ²⁵ , 249
Ag Cl.....	0 ⁸⁷ , 519, 5

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^6\text{Cl}^4\text{O}^3$.
Cl.....	52,6	52,9

Ce liquide, traité par de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique dans les mêmes conditions que l'isomère précédent, se transforme, en absorbant une molécule d'eau, en acide carbonique, en alcool et en acétone tétrachlorée symétrique, que j'ai caractérisée :

1° Par son point d'ébullition, qui est 180°-182°;

2° Par sa teneur en chlore :

Matière.....	0 ⁸⁷ , 203
Ag Cl.....	0 ⁸⁸ , 577

ou en centièmes

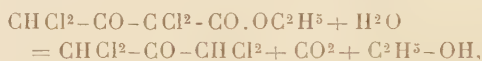
	Trouvé	Calculé pour $\text{C}^3\text{H}^2\text{Cl}^4\text{O}$.
Cl.....	72	72,44

| 3° Traitée par l'aniline et la potasse, elle n'acquiert point l'odeur de la phénylcarbylamine;

4° Avec l'ammoniaque aqueuse, il se précipite de la dichloracétamide, facile à isoler et à distinguer;

5° Au contact de l'eau glacée, elle donne un hydrate cristallisé en aiguilles et fondant à 47°.

Ce corps est donc bien de l'acétone tétrachlorée symétrique $\text{CHCl}^2\text{-CO-CHCl}^2$; la réaction qui lui a donné naissance se traduit par la formule suivante :



et la formule de constitution $\text{CHCl}^2\text{-CO-CHCl}^2\text{-CO.OC}^2\text{H}^5$ se trouve établie.

Éther acétylacétique pentachloré $\text{CCl}^3\text{-CO-CHCl}^2\text{-CO.OC}^2\text{H}^5$.

Je n'ai pu préparer que le seul éther acétylacétique pentachloré $\text{CCl}^3\text{-CO-CHCl}^2\text{-CO.OC}^2\text{H}^5$.

Je l'ai obtenu en même temps que les éthers acétylacétiques trichloré et tétrachloré, étudiés précédemment. Je l'en ai séparé par plusieurs distillations fractionnées successives.

Dosage du chlore.

Matière.....	0 ^{gr} ,210
AgCl.....	0 ^{gr} ,498

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^6\text{H}^5\text{Cl}^5\text{O}^3$.
Cl.....	58,7	58,69

L'éther acétylacétique pentachloré précédent distille de 240° à 244° sous la pression ordinaire, mais avec décomposition notable; il bout de 164° à 166° sous une pression de 35^{mm}, en se décomposant beaucoup moins; il est incolore, avec une légère teinte jaunâtre; il est insoluble dans

l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; sa densité est 1,9 à 0°.

Chauffé en tubes scellés à 160° avec de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique, il donne de l'acide carbonique, de l'alcool et un corps bouillant à 194°, sous la pression normale; la teneur en chlore de ce liquide est celle de l'acétone pentachlorée $\text{CCl}^3\text{-CO-CHCl}^2$.

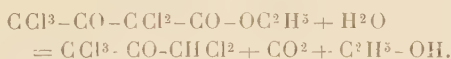
Matière.....	08 ^r , 197
AgCl.....	08 ^r , 610

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^2\text{HCl}^3\text{O}$.
Cl.....	76,6	77

Ce corps possède les propriétés de l'acétone pentachlorée; j'ai déjà parlé du point d'ébullition: avec l'eau, il donne un hydrate cristallisé, fondant à 15°; avec l'ammoniaque aqueuse, du chloroforme et de la dichloracétamide, faciles à isoler et à caractériser.

La formule de constitution de l'acétone pentachlorée étant $\text{CCl}^3\text{-CO-CHCl}^2$, celle du corps qui lui a donné naissance ne peut être que $\text{CCl}^3\text{-CO-CCl}^2\text{-CO-OC}^2\text{H}^5$, et l'équation qui traduit ce qui se passe en présence de l'eau est



J'ai également obtenu les dérivés de substitution sept, huit et neuf fois chlorés de l'éther acétylacétique. Pour les préparer, j'ai fait passer bulle à bulle du chlore à travers l'éther acétylacétique chauffé progressivement de 150° à 220°, pendant quinze jours. Un réfrigérant ascendant était adapté à la cornue contenant le produit primitif. L'endroit où l'appareil était monté recevait pendant la matinee de la lumière solaire. Excepté pendant la première

journée, et encore, tout le chlore n'a jamais été absorbé; au bout de quinze jours, lorsque j'ai arrêté l'opération, il se dégageait encore de l'appareil des fumées d'acide chlorhydrique.

Il s'était formé les dérivés de substitution sept, huit et neuf chlorés de l'éther acétylacétique.

Je les ai séparés par plusieurs distillations fractionnées successives. J'étais parti de 200^{gr} d'éther acétique.

Éther acétylacétique sept fois chloré



J'ai d'abord pris une petite quantité du produit final de l'opération précédente, et je l'ai distillée sous la pression ordinaire. Le thermomètre placé dans la vapeur s'est fixé au bout de peu de temps à 270°; mais le liquide contenu dans le ballon s'est beaucoup décomposé. J'ai dosé le chlore contenu dans ce qui passait de 270° à 271°.

Matière.	0 ^{gr} ,120
Ag Cl.	0 ^{gr} ,322

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ³ Cl ⁷ O ² .
Cl.....	66,37	66,89

En présence de la décomposition qui avait lieu dans l'opération précédente, j'ai distillé dans le vide, et j'ai isolé les uns des autres :

1° Ce qui passait dans le vide de 190° à 200°;

2° Ce qui passait dans le vide de 200° à 210°;

3° Ce qui passait dans le vide de 210° à 225°;

sous une pression de 20^{mm}.

La première portion, redistillée quatre fois, toujours dans le vide, m'a donné un corps ayant un point d'ébullition très sensiblement constant : 220°-223°, sous une

pression de 11^{cm}. A cette température, la décomposition est peu considérable.

Combustion.

Matière.....	gr 0,307
H ² O.....	0,33
CO ²	0,21375

Dosage du chlore.

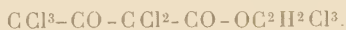
Matière.....	0,214
AgCl.....	0,577

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ² Cl ⁷ O ² .
Cl.....	66,7	66,89
H.....	1,17	0,8
C.....	19,00	19,38

Ce corps est un liquide sirupeux; il est à peu près incolore; il ne se solidifie pas à — 23°; sa densité est 2,1 à 0°.

En le traitant par l'eau, comme les éthers acétylacétiques chlorés précédents, j'espérais obtenir de l'acétone pentachlorée et un alcool bichloré. En essayant cette réaction, j'ai pu isoler de l'acétone pentachlorée et la caractériser en suivant la marche qui m'a servi dans l'étude de l'éther acétylacétique pentachloré; il n'en a pas été de même de l'alcool chloré.

Éther acétylacétique huit fois chloré

La deuxième portion du liquide obtenue précédemment était un mélange des dérivés sept, huit et neuf fois chlorés, mais dans lequel le dérivé huit fois chloré est en proportion plus considérable. Je l'ai soumise dans le vide à la distillation fractionnée, et en répétant cinq fois cette

opération j'ai obtenu environ 10^{gr} d'un produit ayant un point d'ébullition très sensiblement constant.

J'ai déjà dit que j'étais parti de 200^{gr} de matière première.

J'en ai dosé le chlore.

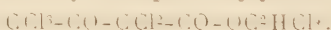
Matière.....	0 ^{gr} .179
AgCl.....	0 ^{gr} .5065

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ² Cl ³ O ³ .
Cl.....	70	69,94

Il est sirupeux, un peu rougeâtre, sa teinte augmente avec le temps; il ne se solidifie pas à — 23°; il bout de 210° à 212°, sous une pression de 20^{mm}; sa densité est 2,11 à 0°.

Éther acétylacétique neuf fois chloré



Après deux distillations dans le vide, la dernière portion du liquide dont j'ai parlé m'a donné un corps bouillant de 225° à 230°, sous une pression de 4^{mm}.

Dosage du chlore de ce composé.

Matière.....	0 ^{gr} .291
AgCl.....	0 ^{gr} .847

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ HCl ⁹ O ³ .
Cl.....	72	72,4

Ce corps est sirupeux; il est coloré en rose, sa teinte devient plus foncée avec le temps. Il est décomposé en partie par l'ébullition, même dans le vide; il ne se solidifie pas à — 23°; sa densité est 2,15 à 0°.

Je n'ai pu jusqu'à présent obtenir par le dérivé dix fois chloré de l'éther acétylacétique; j'ai soumis l'éther neuf fois chloré à l'action du chlore au soleil, et à 200° il a noirci; j'ai arrêté l'opération au bout de deux jours, et j'ai essayé de distiller le produit obtenu dans le vide: il y a eu beaucoup de décomposition; je n'ai pu obtenir de point d'ébullition fixe, et le dosage du chlore contenu dans le produit recueilli m'a montré que j'avais un mélange de dérivé neuf fois chloré et de dérivé dix fois chloré. Je n'étais parti que de 30^{er} d'éther acétylacétique neuf fois chloré.

Note. — Si l'on fait passer un courant de chlore à travers de l'éther acétylacétique non refroidi, et si on laisse sa température s'élever, le thermomètre plongé dans le liquide monte progressivement jusqu'à 170°, pour s'abaisser ensuite, et si l'on arrête l'opération lorsqu'il ne se dégage plus que des traces d'acide chlorhydrique, on a un mélange des éthers acétylacétiques deux fois et trois fois chlorés, ainsi que de petites quantités de composés plus chlorés. Je m'en suis rendu compte en soumettant le tout à la distillation fractionnée, et en faisant le dosage du chlore contenu dans chaque portion obtenue.

En opérant à 100°, on obtient surtout les éthers acétylacétiques bichlorés, en quantités inégales, il est vrai, et une petite quantité d'éthers plus chlorés.

Action du chlore sur l'acétylacétate de méthyle.

Le chlore réagit sur l'acétylacétate de méthyle comme sur l'acétylacétate d'éthyle, en donnant des résultats tout à fait identiques. Cependant les composés chlorés obtenus se dédoublent beaucoup plus facilement, en présence de l'eau, en acétone chlorée, en acide carbonique et en alcool méthylique. Une température de 100° suffit. Je ne crois pas devoir insister, je ne ferais que répéter ce que j'ai exposé précédemment.

DEUXIÈME PARTIE.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SEC SUR L'ÉTHÉR
ACÉTYLACÉTIQUE.

J'ai obtenu, comme je l'ai déjà exposé, en préparant l'éther acétylacétique monochloré γ , un peu de carbacétylacétate d'éthyle; il provenait de l'action de l'acide chlorhydrique formé sur l'éther acétylacétique non encore attaqué par le chlore.

HISTORIQUE.

M. Duisberg (¹) est le seul chimiste qui, jusqu'à présent, ait étudié l'action de l'acide chlorhydrique sec sur l'éther acétylacétique. Il introduisait ce corps dans un tube qu'il plaçait ensuite dans un mélange de glace et de sel marin, et il le saturait d'acide chlorhydrique sec. Le tube, fermé à la lampe, était ensuite abandonné à lui-même pendant plusieurs jours, à la température de 6°; ouvert, il laissait abondamment échapper de l'acide carbonique et de l'acide chlorhydrique. Le résidu était composé, outre d'acide chlorhydrique dissous, d'acétone, d'éther acétique, d'alcool et d'un corps que M. Duisberg nomma *carbacétylacétate d'éthyle*, et qui distillait sous la pression ordinaire de 280° à 300°.

M. Duisberg n'a jamais eu pour ce liquide de point d'ébullition fixe, il s'est borné à en donner l'analyse élémentaire, la formule $C^6H^5O-CO-OC^2H^5$ et la densité. Il ne dit pas l'avoir obtenu cristallisé, ni avoir essayé de le saponifier; d'après lui, il ne colorerait pas en rouge les sels de peroxyde de fer.

(¹) *Liebig's Annalen*, t. CCXIII, p. 133.

Quelque temps après, M. Hantzsch ⁽¹⁾, en traitant par l'acide sulfurique l'éther acétylacétique, obtenait des cristaux ayant l'apparence de l'asbeste, et qui, en présence de la potasse alcoolique, lui donnaient, outre un sel de potassium, un liquide huileux, jaune, n'ayant pas de point d'ébullition fixe. Les nombreuses combustions qu'il en a faites ne répondent pas à une formule simple. Guidé par des considérations théoriques, il le considère comme un mélange, en quantités variables, de deux corps ayant, l'un, comme formule brute, $C^{40}H^{12}O^4$: il l'appelle *éther mésitène-lactone-carbonique* ; la formule de l'autre serait $C^{40}H^{14}O^5$: ce serait le premier, combiné à une molécule d'eau.

M. Hantzsch pense que son éther mésitène-lactone-carbonique et le carbacétylacétate d'éthyle sont identiques ; il se borne à émettre cette opinion sans essayer de la démontrer.

Quelques années après, une de ses élèves, M^{lle} N. Polonowska ⁽²⁾, a entrepris de résoudre la question ; mais, au lieu d'opérer comme M. Duisberg, elle a traité par l'eau la dissolution d'acide chlorhydrique dans l'éther acétylacétique ; elle a obtenu une huile qui n'avait pas de point d'ébullition fixe ; elle n'en donne point l'analyse élémentaire : elle l'a traitée par le gaz ammoniac et elle a obtenu des écailles nacrées analogues à celles que M. Hantzsch préparait avec l'éther mésitène-lactone-carbonique et l'ammoniaque ; le corps ainsi produit est instable, comme celui de M. Hantzsch, et elle en a conclu que le carbacétylacétate d'éthyle et l'éther mésitène-lactone-carbonique étaient identiques.

M. Duisberg avait seulement donné l'analyse élémentaire du carbacétylacétate d'éthyle et la densité ; il avait

(1) *Liebig's Annalen*, t. CCXXII, p. 1.

(2) *Deutsch. chem. Ges.*, t. XIX, p. 2402.

dit, en outre, qu'il ne colore pas en rouge les sels de peroxyde de fer. Pour voir s'il était identique avec l'éther mésiténe-lactone-carbonique, j'ai traité l'un et l'autre de ces deux corps par les mêmes réactifs : le premier était préparé par la méthode de M. Duisberg, l'autre par celle de M. Hantzsch ; les résultats ont été différents.

M. Hantzsch expose dans son Mémoire qu'en traitant par la potasse l'éther mésiténe-lactone-carbonique, il obtient l'acide homomésaconique, dont la formule brute serait $C^6H^8O^4$. En suivant pas à pas la marche qu'il indique, je ne suis pas arrivé à préparer cet acide. J'ai obtenu deux acides nouveaux, l'un fondant à 219° - 220° et dont la combustion répond à la formule $C^{10}H^{12}O^4$, et l'autre fondant à 147° - 148° et ayant comme formule brute $C^8H^{10}O^3$.

Combustion du composé fondant à 219° - 220° .

Matière.....	0,211
H ² O.....	0,1235
CO ²	0,46375

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹² O ⁴ .
H.	6,5	6,12
C.	59,9	61,22

Combustion du composé fondant à 147° - 148° .

Matière.....	0,250
H ² O.	0,16
CO ²	0,5675

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ¹⁰ O ³ .
H.....	7,1	6,29
C.....	61,9	62,33

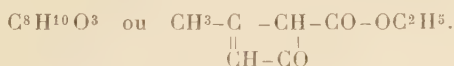
Une nouvelle opération m'a donné les mêmes résultats; quoique je les ai obtenus au mois de mai dernier, je n'insiste pas sur cette partie de mon travail, parce qu'au commencement du mois d'octobre dernier a paru dans les *Liebig's Annalen* ⁽¹⁾ un Mémoire de MM. R. Anschütz, P. Bendix et W. Keip sur le même sujet, et que de mon côté je n'avais pas publié mes résultats.

Ces savants, en reprenant le travail de M. Hantzsch, n'ont pas non plus obtenu l'acide homomésaconique; ils ont été conduits aux deux acides précédents; ils ont trouvé pour l'un comme point de fusion 221° au lieu de 219°-220°, et pour l'autre 147°.

En opérant de la même manière sur le carbacétylacétate d'éthyle, j'ai obtenu deux acides nouveaux isomériques, de formule $C^6H^8O^4$, et n'ayant ni l'un ni l'autre les propriétés que M. Hantzsch attribue à son acide homomésaconique.

On doit donc conclure de là que le carbacétylacétate d'éthyle et l'éther mésiténe-lactone-carbonique sont différents.

Carbacétylacétate d'éthyle.



PRÉPARATION.

Pour préparer le carbacétylacétate d'éthyle, je fais passer bulle à bulle de l'acide chlorhydrique sec à travers de l'éther acétylacétique, contenu dans une fiole à fond plat, entourée d'un mélange de glace et de sel marin. L'acide chlorhydrique se dissout, et l'éther acétylacétique augmente d'à peu près le quart de son poids. Si je distille immédiatement après, j'observe un dégagement d'acide carbonique et d'acide chlorhydrique; j'obtiens ensuite un

(1) *Liebig's Annalen*, t. CCLIX, p. 148.

peu d'acétone, d'éther acétique et d'alcool, de l'éther acétylacétique non attaqué, et enfin un peu de carbacétylacétate d'éthyle. La quantité d'éther acétylacétique transformé est d'autant plus considérable qu'on attend plus longtemps avant de distiller le mélange d'éther et d'acide chlorhydrique abandonné à la température ordinaire; au bout de quinze jours, tout l'éther acétylacétique aura disparu.

Pour obtenir facilement du carbacétylacétate d'éthyle, on devra donc saturer d'acide chlorhydrique sec de l'éther acétylacétique refroidi par un mélange de glace et de sel marin, abandonner ensuite le tout à la température ordinaire pendant une quinzaine de jours, et distiller ensuite. On obtiendra d'abord de l'acétone, de l'éther acétique et de l'alcool, en même temps qu'il se dégagera de l'acide carbonique et de l'acide chlorhydrique. Une partie de ce dernier acide restera dissous dans l'acétone, l'éther acétique et l'alcool; le thermomètre placé dans la vapeur suivra une marche régulière jusqu'à 90° ; il montera ensuite rapidement jusqu'à 200° ; il vaudra mieux alors opérer dans le vide, l'éther carbacétylacétique se décomposant partiellement, si on le distille sous la pression ordinaire. Après deux rectifications dans le vide, on obtient un produit bouillant de 195° à 196° sous une pression de 35^{mm} , et le produit redistillé bout à la même température, sous la même pression, sans décomposition sensible. Le rendement est compris entre le quart et le tiers du poids de l'éther acétylacétique servant de point de départ.

En faisant réagir l'acide chlorhydrique sec sur l'éther acétylacétique chauffé à 170° pendant deux jours, et en distillant ensuite, on n'obtient que très peu de carbacétylacétate d'éthyle.

J'ai fait deux combustions du produit précédent sur deux échantillons prélevés sur le résultat de deux préparations différentes.

Première combustion.

Matière.....	gr 0,212
H ² O.....	0,124
CO ²	0,481

Seconde combustion.

Matière.....	gr 0,420
H ² O.....	0,240
CO ²	0,952

ou en centièmes

	Trouvé pour		Calculé
	1 ^{re} combustion.	2 ^e combustion.	pour C ⁸ H ¹⁰ O ³ .
H.....	6,49	6,3	6,6
C.....	61,9	61,8	62,3

Pour l'éther mésitène-lactone-carbonique C¹⁰H¹²O⁴, on aurait

H pour 100.....	6,13
C pour 100.....	61,23

La formule brute C¹⁰H¹²O⁴ doit être rejetée, l'analyse élémentaire donnant plus de carbone qu'elle n'en exige.

Dans une préparation, j'ai remplacé l'éther acétylacétique par de l'acétylacétate de méthyle. Les résultats auxquels je suis arrivé, et sur lesquels je reviendrai, me conduisent à admettre pour le corps précédent la formule brute C⁸H¹⁰O³; du reste, les analyses des dérivés chlorés et bromés que j'ai obtenus concordent avec cette formule.

Je n'ai pu prendre la densité de vapeur du carbacétylacétate d'éthyle, ce corps bouillant vers 285° sous la pression ordinaire, en se décomposant partiellement.

Le produit précédent est bien un éther, comme l'avait annoncé M. Duisberg, mais sans en donner la démonstration. Pour m'en assurer, je l'ai traité par l'eau de baryte en excès, et j'ai chauffé le tout à l'ébullition, au réfrigérant ascendant, pendant quelque temps, et ensuite au ré-

chon traversé par un tube qui se rendait sous une éprouvette remplie d'eau. J'ai ainsi obtenu un gaz troublant l'eau de chaux et absorbable par une dissolution de potasse. Le liquide contenu dans la fiole après le départ de l'acide carbonique possédait toujours de l'acide chlorhydrique, que j'ai éliminé avec du carbonate de potasse. Lorsque toute effervescence eut cessé, je décantai le liquide surnageant et je le distillai; les premières portions passèrent de 55° à 60° et donnèrent avec le bisulfite de soude un produit cristallisé; la dernière portion passa de 78° à 80°.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Le carbacétylacétate d'éthyle est un liquide incolore, jaunissant à la lumière; placé dans un mélange de glace et de sel marin, il ne tarde pas à cristalliser; il se solidifie également, mais plus lentement, dans la glace fondante; les cristaux formés sont incolores, ils fondent entre 17° et 18°. La densité à 0° est 1,18; en opérant avec précaution, j'ai pu la prendre à cette température, à cause du phénomène de surfusion que le liquide présente. M. Duisberg avait trouvé 1,136 à 27°.

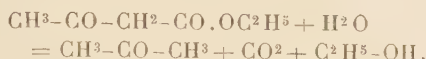
Le carbacétylacétate d'éthyle est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et la benzine. Son insolubilité dans l'eau est cause que M. Duisberg n'a point vu qu'il colore en rouge les sels de peroxyde de fer. Si on le dissout dans l'alcool et qu'on y ajoute une goutte d'une dissolution de perchlorure de fer, la coloration rouge apparaît immédiatement.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

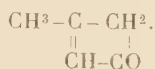
Action de l'eau.

Si l'on chauffe en tubes scellés à 170° avec de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique de l'éther acétyl-

acétique, on obtient de l'acétone, de l'alcool et de l'acide carbonique, conformément à l'équation



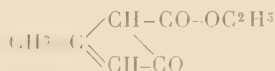
J'ai voulu voir si l'éther carbacétylacétique ne se comporterait pas d'une manière analogue; si je ne pourrais pas obtenir le composé ayant pour formule de constitution



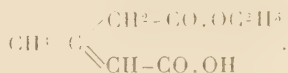
Je n'y suis pas arrivé, et j'ai obtenu de l'acide carbonique, de l'acétone et de l'éther acétique.

J'ai caractérisé l'acide carbonique par l'eau de chaux et la potasse, l'acétone par le bisulfite de soude et l'éther acétique par son point d'ébullition, sa faible solubilité dans l'eau, et en le saponifiant.

Voici comment on peut expliquer la réaction, si l'on admet pour l'éther la formule de constitution



La chaîne fermée s'ouvre, le corps se combine à une molécule d'eau pour donner le composé



Nous verrons plus tard que, sous l'influence de l'eau de baryte, il en est de même.

Mais, à la température de l'expérience, l'éther acide précédent, se combinant de nouveau à une molécule d'eau, se dédoublerait en éther acétylacétique et en acide acé-

Combustion.

Matière.....	0,247 ^{gr}
H ² O.....	0,110,25
CO ²	0,458,25

Dosage du chlore.

Matière.....	0,192
AgCl.....	0,381

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ⁵ H ⁵ ClO ³ .
Cl.....	19,1	18,8
H.....	5	4,17
C.....	50,6	50,92

Ce corps traité par l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique, en tubes scellés à 250° pendant huit heures, donne de l'acide carbonique, de l'éther acétique et de l'acétone monochlorée.

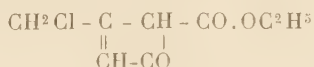
J'ai isolé l'éther acétique de l'acétone monochlorée par distillations fractionnées; j'ai caractérisé l'éther acétique par une méthode indiquée précédemment, et l'acétone monochlorée par son point d'ébullition et sa teneur en chlore.

Matière.....	0 ²⁴ ,220
AgCl.....	0 ⁶⁷ ,336,5

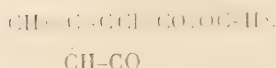
ou, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C ⁵ H ⁵ ClO.
Cl.....	37,9	38,31

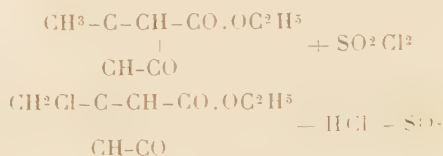
La réaction précédente s'explique parfaitement, soit que l'on donne à l'éther carbacétylacétique monochloré la formule de constitution



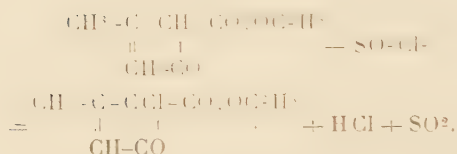
ou la suivante



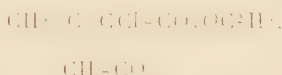
et l'une des formules suivantes traduirait la réaction, qui donne le dérivé monochloré



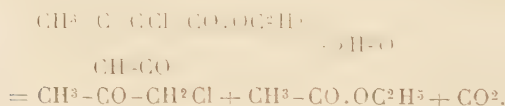
ou



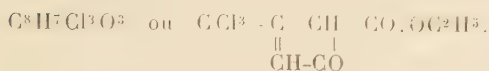
Or j'ai montré, dans la première partie de mon travail, que la chloruration ne se fait pas de la même manière avec le chlorure de sulfuryle et le chlore libre; dans ces conditions, je pencherais pour la formule de constitution du dérivé monochloré du carbacétylacétate d'éthyle



La réaction de l'eau se traduirait alors par l'équation



Le carbacétylacétate d'éthyle monochloré est un corps blanc, lorsqu'il vient d'être préparé; il brunit à la longue; il est cristallisé en aiguilles, il fond à 57°; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, plus soluble dans l'alcool.

Éther carbacétylacétique trichloré

Ce dérivé trichloré s'obtient en faisant passer jusqu'à refus un courant de chlore dans du carbacétylacétate d'éthyle refroidi à 0°. De l'acide chlorhydrique se dégage pendant la réaction. On élimine le chlore et l'acide chlorhydrique qui peuvent s'être dissous en plaçant le produit résultant dans le vide au-dessus de la chaux vive. Redissous dans l'éther et le dissolvant évaporé, il est de nouveau remis dans le vide, toujours au-dessus de la chaux vive. L'opération est recommencée une deuxième et une troisième fois jusqu'à ce que l'odeur du chlore ait disparu. Les dernières traces d'éther que le liquide peut contenir sont éliminées en le mettant dans le vide, mais cette fois au-dessus de l'acide sulfurique.

Combustion.

	gr
Matière.....	0,372
H ² O.....	0,1055
CO ²	0,56475

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ⁷ Cl ³ O ³ .
H.....	3	2,7

Dosage du chlore.

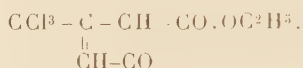
Matière.....	0 ^{gr} ,330
AgCl.....	0 ^{gr} ,510

ou en centièmes

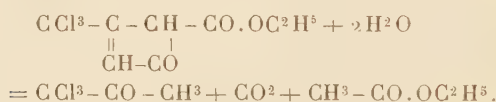
	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ⁷ Cl ³ O ³ .
Cl.....	38,9	38,9
H.....	3	2,7
C.....	37	37,2

Le carbacétylacétate d'éthyle trichloré est un liquide sirupeux, légèrement jaunâtre ; sa densité est 1,3 à 0° ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. J'ai essayé de le distiller dans le vide ; j'y ai renoncé à cause de la trop grande décomposition que j'ai constatée.

Sa formule de constitution est



En effet, traité par l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique, en tubes scellés à 250° pendant huit heures, il se transforme, en absorbant deux molécules d'eau, en acide carbonique, en éther acétique et en acétone trichlorée, conformément à la formule



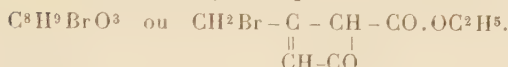
J'ai caractérisé l'acide carbonique et l'éther acétique comme précédemment ; quant à l'acétone trichlorée, je l'ai reconnue à son point d'ébullition, à sa teneur en chlore.

Matière.....	0 ²⁵ , 19 ²
AgCl.....	0 ⁵⁸ , 509

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ² H ² Cl ³ O.
Cl.....	65	65,94

J'ai reconnu sa constitution en ce que, avec l'ammoniaque aqueuse, elle donne de l'acétamide et du chloroforme. J'ai eu occasion de parler de cette réaction dans la première partie de mon travail.

Éther carbacétylacétique monobromé

Pour obtenir ce corps, je dissous le carbacétylacétate d'éthyle dans le chloroforme et, dans la solution refroidie à 0°, j'introduis goutte à goutte du brome, une molécule de brome pour une molécule d'éther; il se dégage pendant l'opération des fumées abondantes d'acide bromhydrique. Si l'on abandonne le produit résultant à lui-même, le chloroforme, en s'évaporant, laisse déposer des cristaux, que j'ai purifiés par de nouvelles cristallisations dans le chloroforme.

Dosage du brome.

Matière.....	0 ^{gr} , 276
Ag Br.....	0 ^{gr} , 222

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ⁸ H ⁹ BrO ³ .
Br.....	34,2	34,3

Le carbacétylacétate d'éthyle est blanc lorsqu'il vient d'être préparé; avec le temps, il noircit; il est insoluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et dans le chloroforme; il est indistillable même dans le vide.

Action du sodium.

Le sodium ne réagit point sur le carbacétylacétate d'éthyle à la température ordinaire, qu'il soit ou non dissous dans l'éther.

Si au contraire on les chauffe ensemble vers 200°, il y a dégagement d'hydrogène, et l'on obtient un corps sirupeux que je n'ai pu faire cristalliser et qui, dissous dans l'alcool, ne précipite point le cuivre de ses dissolutions.

Action du bichlorure de mercure.

J'ai essayé de précipiter le carbacétylacétate avec différents sels. Je n'ai réussi qu'avec le bichlorure de mercure.

En versant une dissolution saturée de bichlorure de mercure dans du carbacétylacétate d'éthyle, par agitation il se produit des aiguilles enchevêtrées les unes dans les autres et soyeuses; essorées dans le vide et lavées plusieurs fois avec de l'eau à 0° et séchées pendant deux jours dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, elles ont été analysées; les dosages m'ont conduit à admettre qu'elles étaient le résultat de la combinaison de trois molécules d'éther carbacétylacétique et de deux molécules de sublimé corrosif.

Combustion.

	gr
Matière.....	0,430
H ² O	0,120
CO ²	0,420

J'ai dosé simultanément le mercure et le chlore par la chaux.

	gr
Matière.....	0,427
Ag Cl.....	0,261
Hg.....	0,174

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour 3 C ⁸ H ¹⁰ O ³ + 2 Hg Cl ² .
Cl.....	14,8	14,4
Hg.....	40,75	40,6
H.....	3	3
C.....	26,74	27,3

Le composé précédent fond à 105°; il est blanc, légèrement jaunâtre; il est insoluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante; il ne contient point d'eau de

cristallisation ; en effet, si, après qu'il a été séché dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, on le porte dans l'étuve à 120°, il conserve son poids.

Traité par le nitrate d'argent, il ne précipite pas de chlorure d'argent, mais du calomel.

Action de l'ammoniaque.

Dans les conditions où je me suis placé, je ne suis pas arrivé à obtenir de combinaison stable de l'éther carbacétylacétique et de l'ammoniaque. Le liquide, dissous dans l'éther anhydre et placé dans un mélange de glace et de sel marin, était saturé de gaz ammoniac. Les cristaux obtenus se décomposaient immédiatement en ammoniaque et en éther carbacétylacétique dès qu'on essayait de les isoler.

L'ammoniaque alcoolique substituée à l'ammoniaque sèche n'a pas donné de meilleurs résultats.

Action de la phénylhydrazine.

La phénylhydrazine agit sur le carbacétylacétate d'éthyle pour donner un composé se présentant sous la forme de très belles aiguilles.

On obtient ce corps en dissolvant la phénylhydrazine dans l'acide acétique cristallisable, et aussi, mais à part, l'éther carbacétylacétique, et en mélangeant les deux solutions. J'ai opéré sur un peu plus de deux molécules de phénylhydrazine pour une molécule d'éther. Il n'y a pas eu de dégagement sensible de chaleur. Le liquide chauffé pendant une journée au bain-marie ne s'est point partagé en deux couches. J'ai alors distillé pour éliminer l'acide acétique.

Par refroidissement, ce qui restait dans le ballon s'est pris en une masse rougeâtre cristalline que j'ai essorée dans le vide et lavée plusieurs fois avec du chloroforme.

Je l'ai ensuite dissoute dans ce dernier liquide porté à l'ébullition ; à une température plus basse, de très beaux cristaux se sont déposés ; séchés à l'étuve à 120° , ils ont donné à l'analyse les résultats suivants :

Combustion.

Matière	^{gr} 0,250
H ² O	0,169
CO ²	0,587

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁴ H ²¹ Az ¹ O ² .
H.....	7,52	7,3
C.....	64,3	65,8

Dosage de l'azote.

Premier dosage.

Matière	0 ^{gr} ,328
Az à 16° et sous la pression de 765 ^{mm} ..	57 ^{cc}

Deuxième dosage.

Matière	0 ^{gr} ,179
Az à 13° et sous la pression de 755 ^{mm} ..	28 ^{cc}

ou en centièmes

	Trouvé		Calculé pour C ¹⁴ H ²¹ Az ¹ O ² .
	d'abord.	ensuite.	
Az.....	17,4	17,56	17,18

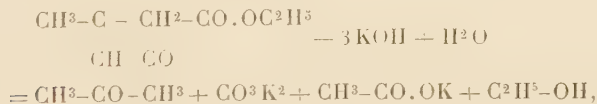
La formule que j'attribue à ce corps nécessiterait en carbone une teneur un peu plus élevée. Cependant je l'adopte, parce que, dans un travail qui sera publié plus tard, j'ai obtenu très vraisemblablement le même composé, à l'état de pureté parfaite, en faisant réagir la phénylhydrazine sur un produit tout à fait différent.

Il fond à 125° ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et le chloroforme.

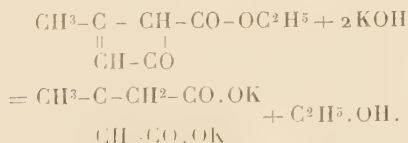
Action de la potasse et de la baryte.

Pour étudier cette action, je verse dans un ballon une dissolution de potasse en excès et du carbacétylacétate d'éthyle. Sous l'influence de la chaleur, une vive réaction se produit presque immédiatement, et tout l'éther disparaît. Le ballon est alors adapté à un réfrigérant descendant et les premières portions qui passent à la distillation sont un mélange d'acétone, d'alcool et d'eau. Ce dernier corps est éliminé à l'aide du carbonate de potasse sec. On sépare l'acétone de l'alcool par distillation fractionnée. Ce qui passe vers 56° est de l'acétone. En effet, il se combine au bisulfite de soude pour donner une combinaison cristallisée : le thermomètre monte alors assez rapidement jusqu'à 78°; il s'arrête alors et il distille de l'alcool, reconnaissable à son odeur et à sa solubilité dans l'eau.

Je neutralise ce qui reste dans le ballon avec de l'acide chlorhydrique, que j'ajoute du reste en excès, pour décomposer les sels qui auraient pu se former dans la réaction; j'évapore au bain-marie et je reprends par l'alcool; j'ai un mélange d'acide acétique et de deux acides nouveaux, les acides β -acétiques-crotoniques qui feront l'objet d'une étude à part. Voici les formules qui traduiraient les deux réactions simultanées qui donnent de l'acide acétique et des acides β -acétiques-crotoniques



et



A froid la même réaction se produit; mais il faut au moins un jour, et il y a toujours formation d'acétone et d'acide acétique.

On obtient de meilleurs rendements en acides acétiques-crotoniques en substituant à la potasse une dissolution de baryte, qui agit moins énergiquement, et qui par suite ne saponifie pour ainsi dire que l'éther.

Pour effectuer la réaction, je dissous un excès de baryte pure dans de l'eau distillée, un peu plus d'une molécule pour une molécule d'éther à traiter. La dissolution est introduite dans un ballon contenant le carbacétylacétate d'éthyle; sous l'influence de la chaleur, à une température voisine de celle de l'ébullition, une vive réaction se produit; la liqueur blanchit, et on n'aperçoit plus de traces d'éther. Dans une des opérations, un réfrigérant descendant a été adapté à l'appareil, afin de voir si le produit principal de la réaction de l'acide chlorhydrique sec sur l'acétylacétate d'éthyle était bien un éther. Je n'insiste pas sur ce point qui a déjà été traité.

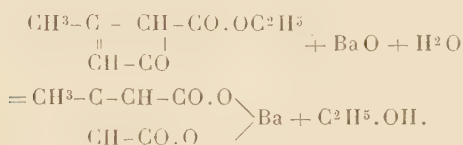
En filtrant, on recueille un peu d'un corps blanc, qui est du carbonate de baryte. 40^{gr} d'éther carbacétylacétique m'ont donné à peu près 1^{gr} de ce composé.

La baryte libre est éliminée par un courant d'acide carbonique; il est bon de chauffer ensuite jusqu'à ébullition, afin de chasser l'acide carbonique en excès qui s'est dissous et précipiter ainsi tout le carbonate de baryte, ce sel étant un peu soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique. Après filtration et par refroidissement, il se dépose des cristaux, qui sont les sels de baryte dont j'ai déjà parlé. En décantant et évaporant au bain-marie, mais non complètement, on obtient de nouveaux cristaux.

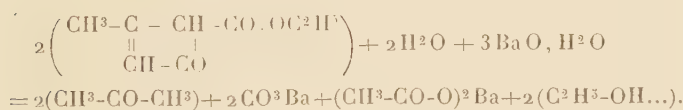
Dans les premières opérations, j'évaporerai la dissolution précédente dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique; mais avec ce procédé les acétates-crotonates de baryte étaient

sirupeux. Si au lieu de chauffer le mélange de carbacétyl-acétate d'éthyle et de baryte, je l'abandonne à lui-même à la température ordinaire, la même réaction se produit encore, mais très lentement; et il ne se forme plus que des traces de carbonate de baryte.

Voici comment on peut expliquer ce qui se passe : l'éther carbacétylacétique, en présence de la baryte, se combine à une molécule d'eau; il y a en même temps saponification de l'éther et formation d'acétates-crotonates de baryte.

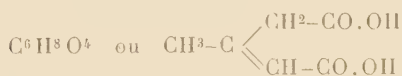


La petite quantité de carbonate de baryte proviendrait de ce qu'une faible partie de l'éther se comporterait vis-à-vis de la baryte libre à l'ébullition, comme dans l'eau à haute température, conformément à l'équation



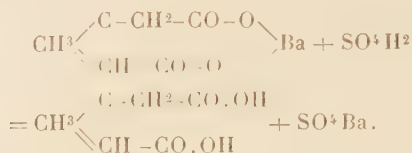
Je n'ai pu caractériser l'acétone; mais j'ai obtenu un peu d'acétate de baryte.

Acides β-acétiques-crotoniques.



Les acétates-crotonates de baryte, traités par une quantité exactement équivalente d'acide sulfurique, donnent du sulfate de baryte et un corps solide qui, soumis à la cristallisa-

tion fractionnée, se partage en deux corps de même formule, fondant l'un à 141°, l'autre à 115°-116.



Le liquide, ayant été filtré pour le débarrasser du sulfate de baryte, est évaporé en partie au bain-marie; par refroidissement, les deux acides cristallisent.

Acide fondant à 141°.

La séparation des deux acides est difficile. J'obtiens le premier avec un point de fusion constant en le dissolvant dans l'éther, mettant de côté les premières portions qui cristallisent et recommençant la même opération trois et même quatre fois.

Combustion.

Matière	gr
H ² O	0,202
CO ²	0,102
	0,367

ou en centièmes

	Trouvé.	Calcule pour C ⁸ H ⁸ O ⁴ .
H.....	5,6	5,6
C.....	49,55	5,0

L'acide acétique-crotonique précédent, ainsi nommé parce qu'on peut le considérer comme de l'acide crotonique, dans lequel un atome d'hydrogène serait remplacé par CH²-CO.OH, cristallise dans le système clinorhombique; il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, à peu près insoluble dans le chloroforme.

Il distille dans le vide vers 186° en se décomposant partiellement et en donnant un corps soluble dans le chloroforme, surtout à chaud; on obtient par refroidissement des écailles nacrées qui fondent à 83° . Il était naturel de penser qu'on avait l'anhydride de l'acide. La combustion n'a pas tout à fait répondu à ce que j'attendais.

Matière	0,350
H ² O	0,161
CO ²	0,794

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ² H ² O ² .
H.....	5	4,76
C.....	56,1	57,14

Pensant qu'une partie de l'acide pourrait s'être sublimée sans subir d'altération, je l'ai traité par le chlorure d'acétyle en excès en chauffant au réfrigérant ascendant pendant deux heures. Le chlorure d'acétyle non attaqué ayant été éliminé par distillation, il s'est déposé des cristaux qui, séparés, à l'aide de la trompe, de l'acide acétique qui les baignait, dissous dans le chloroforme à chaud et recristallisés, ont donné des écailles nacrées qui fondaient à 86° .

Combustion.

Matière	0,200
H ² O	0,117
CO ²	0,544

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ² H ² O ² .
H.....	5	4,76
C.....	56,9	57,14

Cet anhydride est soluble dans l'eau chaude; dans l'eau bouillante il reprend la molécule d'eau qu'il avait perdue

pour redonner l'acide primitif avec son point de fusion 141° .

L'acide acétique-crotonique précédent n'est pas identique à l'acide décrit par M. Hantzsch sous le nom d'*acide homomésaconique*, dont le point de fusion est 147° ; en effet, il ne se sublime pas à partir de 120° ; de plus, les sels qu'il donne ne ressemblent point aux homomésaconates, comme nous le verrons plus tard.

M. Kiliani ⁽¹⁾ a obtenu un acide isomérique du précédent, en traitant la saccharone par l'acide iodhydrique; son acide fond à 139° ; mais les deux acides ne sont pas identiques, étant donné que l'acide de M. Kiliani réagit sur le brome et qu'il doit être monobasique; c'est du moins ce qui résulte des expériences de ce savant. Je puis donc dire que j'ai affaire à un acide nouveau. Il en est de même du suivant.

Acide fondant à 115° - 116° .

Pour l'obtenir pur, je traite le mélange des deux acides par le chloroforme; l'acide fondant à 115° - 116° se dissout seul ou à peu près; par une nouvelle cristallisation, je l'obtiens pur.

Combustion.

	gr
Matière.....	0,270
H ² O.....	0,117
CO ²	8,490

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ⁸ O ⁴ .
H.....	6	5,6
C.....	49,5	50

Cet acide est soluble dans l'eau et dans le chloroforme; il cristallise également dans le système clinorhombique. Traité par le chlorure d'acétyle en excès, il donne le même

⁽¹⁾ *Liebig's Annalen*, t. CCXVIII, p. 368.

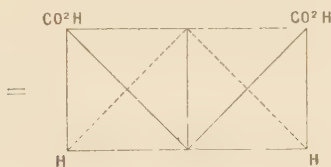
anhydride fondant à 86° qui, en présence de l'eau à l'ébullition, ne redonne point l'acide fondant à 115° - 116° , mais l'acide fondant à 141° .

Ces deux corps cristallisent anhydres; ils ont même basicité. Si nous remarquons :

1° Que les deux acides provenant de l'action de la baryte sur le carbacétylacétate d'éthyle donnent le même anhydride;

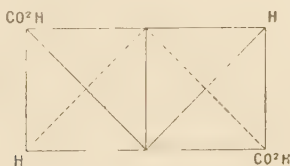
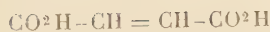
2° Que cet anhydride régénère un seul des deux acides et non tous les deux, que l'on peut transformer intégralement l'acide fondant à 115° - 116° en l'acide fondant à 141° , on voit qu'il existe entre ces deux acides une isomérisie physique, tout à fait comparable à celle des acides fumarique et maléique, ce qui s'explique très facilement si l'on admet la formule que nous leur avons donnée plus haut.

On sait en effet que l'isomérisie des acides fumarique et maléique peut être considérée comme répondant à un arrangement différent des autres groupements atomiques dans l'espace, ce qui, en nous servant du mode de représentation de MM. Le Bel et Van t'Hoff s'exprime par les figures suivantes :



pour l'acide
maléique.

et



pour l'acide
fumarique.

à 120° ont perdu $0^{\text{gr}},219$, ou, en centièmes, 24,4; la théorie exigerait 24,3.

Dosage du baryum.

Matière desséchée à l'étuve	$0^{\text{gr}},675$
$\text{SO}^{\text{e}}\text{Ba}$	$0^{\text{gr}},561$

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{\text{e}}\text{H}^{\text{e}}\text{O}^{\text{e}}\text{Ba}$.
Ba	49	49,1

L'acétate-crotonate de baryte perd difficilement son eau de cristallisation.

Acétate-crotonate de baryte obtenu avec de l'acide fondant à 115° - 116° .

Ce sel s'obtient en saturant avec de la baryte pure l'acide β acétique-crotonique fondant à 115° - 116° . Il cristallise sous forme d'aiguilles avec 6 molécules d'eau.

Matière pulvérisée	$0^{\text{gr}},3525$
Matière séchée à l'étuve à 120° . . .	$0,262$
$\text{SO}^{\text{e}}\text{Ba}$	$0,215$

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $\text{C}^{\text{e}}\text{H}^{\text{e}}\text{Ba O}^{\text{e}} + 6\text{H}^{\text{e}}\text{O}$.
$\text{H}^{\text{e}}\text{O}$	27,5	27,9
Ba	35,8	35,4

Il perd aussi difficilement son eau de cristallisation que le sel de baryte précédent.

à l'eau chaude. Je le sèche ensuite dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Comme il est attaquant par la lumière, je recouvre la cloche sous laquelle j'opère de papier gris.

J'ai plusieurs fois dosé l'argent qu'il contenait; j'ai opéré chaque fois sur des échantillons provenant de préparations différentes et j'ai toujours trouvé pour ainsi dire les mêmes nombres. Je donnerai seulement le résultat de trois opérations.

Premier dosage.

Matière.....	0 ^{gr} , 413
Ag.....	0 ^{gr} , 247

Deuxième dosage.

Matière.....	0 ^{gr} , 3755
Ag.....	0 ^{gr} , 224

Troisième dosage.

Matière.....	0 ^{gr} , 383
Ag.....	0 ^{gr} , 229

ou en centièmes

	Trouvé.			Calculé pour C ⁶ H ⁶ Ag ² O ⁴ .
	I.	II.	III.	
Ag....	59,7	59,7	59,6	60,3

Combustion.

Matière.....	0,181
H ² O.....	0,085
CO ²	0,343

ou en centièmes

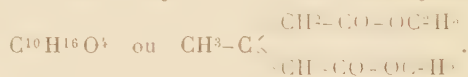
	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ⁶ Ag ² O ⁴ .
H.....	1,95	1,7
Cl.....	19,53	20,1

L'acétate-crotonate d'argent est très peu soluble dans

l'eau; il se décompose très facilement sous l'influence de la chaleur, en donnant des fumées ayant l'odeur d'acide butyrique. En opérant avec le mélange des deux acétates-crotonates de baryte, je suis arrivé au même résultat.

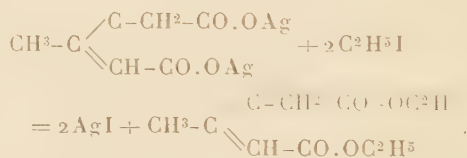
Les trois sels précédents diffèrent complètement par leurs propriétés des sels de même espèce décrits par M. Hantzsch sous le nom d'*homomésaconates* et auxquels il donne la même formule; ainsi, par exemple, son sel de baryte ne cristallise pas, son sel de cuivre est insoluble; ses analyses lui donnent, pour le dernier, pas assez d'argent et trop de carbone.

Acétate-crotonate d'éthyle obtenu avec l'acide fondant à 141°



J'ai obtenu cet éther par deux procédés différents :

1° J'ai traité l'acétate-crotonate d'argent précédent par l'iodure d'éthyle en solution éthérée, et j'ai chauffé le mélange pendant deux heures au réfrigérant ascendant. Il s'est formé de l'iodure d'argent et de l'acétate-crotonate d'éthyle



J'ai filtré pour séparer l'iodure d'argent et j'ai distillé. Après le départ de l'éther, le thermomètre placé dans la vapeur a monté brusquement jusqu'à 240°, et à 260° il n'est plus rien resté dans le ballon.

J'ai rectifié ce que j'avais recueilli entre 240° et 260°; presque tout a passé de 244° à 246°, sous la pression ordinaire; ce liquide redistillé a présenté la même température d'ébullition.

2° J'ai dissous l'acide acétique-crotonique fondant à 141° dans l'alcool absolu, et j'y ai fait passer jusqu'à refus un courant d'acide chlorhydrique sec; j'ai abandonné le tout à lui-même à la température ordinaire pendant deux jours et j'ai distillé; j'ai obtenu le même corps que précédemment.

J'ai fait la combustion et pris la densité de cet éther.

Combustion.

Matière.....	gr 0,487
H ² O.....	0,363
CO ²	1,056

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁶ O ⁴ .
H.....	8,4	8
C.....	59,5	60

Densité de vapeur prise à 300 dans l'azote.

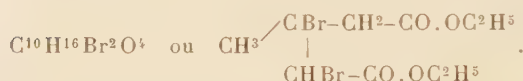
Matière.....	gr, 140
V.....	20 ^{cc}
t.....	16°
Pression.....	735 ^{mm}
Trouvé.....	6,65
Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁶ O ⁴	6,85

L'acétate-crotonate d'éthyle est un liquide incolore, d'une odeur agréable; il distille de 244°-246° sous la pression normale sans décomposition; sa densité à 0° est 1,02. En opérant sur le mélange des deux acides, je suis également arrivé au même résultat.

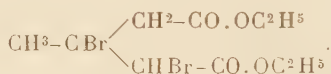
M. Hantzsch en traitant son éther mésitène-lactone-carbonique par de la potasse en quantité insuffisante pour le saponifier a obtenu un liquide, qui, après plusieurs rectifications, bout de 240° à 242° sous la pression ordinaire; il le considère comme l'éther de son acide homomésaconique,

quoique, comme il le dit lui-même, la combustion qu'il en a faite convienne mieux à la formule $C^{12}H^{18}O^5$; il n'a fait sur ce corps aucune expérience.

Acétate-crotonate d'éthyle bibromé



L'éther acétique-crotonique peut fixer deux atomes de brome, pour donner le composé



Pour le préparer, je dissous l'acétate-crotonate d'éthyle précédent dans la benzine, et j'y verse goutte à goutte du brome, en agitant constamment et en ayant soin que la température ne s'élève pas; la liqueur reste incolore, et il n'y a point de dégagement d'acide bromhydrique. Je continue à ajouter du brome goutte à goutte, jusqu'à ce que le liquide prenne une coloration rougeâtre persistante; j'évapore alors la dissolution, d'abord dans l'air à la température ordinaire et ensuite dans le vide; j'obtiens ainsi un liquide sirupeux, peu coloré.

Combustion.

Matière.....	gr
H ² O.....	0,243
CO ²	0,1045
	0,294

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁶ Br ² O ⁴ .
H.....	4,8	4,4
C.....	33	33,3

Dosage du brome.

Matière	0 ^{gr} , 511
Ag Br	0 ^{gr} , 326

ou en centièmes

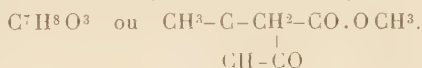
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ¹⁶ Br ² O ⁴ .
Br	43,9	44,4

L'éther acétique-crotonique bibromé est indistillable, même dans le vide.

D'après ce qui précède, je dois conclure que l'éther mésitène-lactone-carbonique et le carbacétyle-acétate d'éthyle sont deux corps différents.

**Action de l'acide chlorhydrique sec sur l'acétylacétate
de méthyle.**

L'acide chlorhydrique sec agit sur l'acétylacétate de méthyle, comme sur l'éther acétylacétique, pour donner le carbacétylacétate de méthyle.

Carbacétylacétate de méthyle

Je prépare ce corps en suivant pas à pas la marche qui donne l'éther carbacétylacétique. J'obtiens ainsi un corps qui distille à 188° sous une pression de 30^{mm}. Son point de fusion est plus élevé que son homologue. Il se présente sous la forme de belles aiguilles, fondant à 76°. Il est insoluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Combustion.

Matière	0 ^{gr} , 387
H ² O	0,200
CO ²	0,735

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^7H^8O^3$.
H.....	5,77	5,71
C.....	59,5	60

Avec l'eau de baryte, il se comporte exactement comme l'éther carbacétylacétique, en donnant de l'alcool méthylique et des acétates-crotonates de baryte. J'isole l'alcool méthylique en opérant comme je l'ai fait pour l'alcool éthylique, et je le caractérise de la même manière.

Les acétates-crotonates de baryte traités par le nitrate d'argent précipitent des acétates-crotonates d'argent.

Dosage de l'argent.

Matière.....	0 ^{gr} , 271
Ag.....	0 ^{gr} , 162

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour $C^8H^8O^4Ag^2$.
Ag.....	59,77	60,3

Les acétates-crotonates de baryte traités par de l'acide sulfurique molécule à molécule donnent les acides acétiques-crotoniques.

Action de l'anhydride acétique sur l'éther acétylacétique.

J'ai montré (1) que l'anhydride acétique en tubes scellés à 170° réagit de la même manière que l'acide chlorhydrique sec sur un mélange d'acétylacétone et d'aldéhyde à la température ordinaire; j'ai voulu voir s'il en serait

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 3^e série, t. III, p. 71, et t. IV, p. 610.

de même avec l'éther acétylacétique. J'ai chauffé un mélange d'acétylacétate d'éthyle et d'anhydride acétique en excès en tubes scellés à 200° pendant huit heures. J'ai constaté en ouvrant les tubes qu'il ne se dégageait aucun gaz ; leur contenu, soumis à la distillation, a donné de l'acide acétique, de l'anhydride acétique, de l'éther acétylacétique non attaqué et des cristaux qui ont le point de fusion et la composition centésimale de l'acide déhydracétique.

Combustion.

Matière	gr 0,264
H ² O	0,119
CO ²	0,536

ou en centièmes

	Trouvé.	Calculé pour C ⁴ H ⁴ O ⁴ .
H	5	4,7
C.....	56,8	57,1

Ne pensant pas que cette réaction ait été signalée, je crois bon de la noter en passant ; le rendement est environ de 20 pour 100 en poids d'éther acétylacétique pris comme point de départ.

CONCLUSIONS.

Dans la première partie de mon travail, j'ai :

1° Établi l'existence de deux éthers acétylacétiques monochlorés, préparé pur l'éther acétylacétique monochloré γ , obtenu leurs dérivés imidés ;

2° Préparé les éthers acétylacétiques monoiodés α et γ ;

3° Différencié les deux éthers acétylacétiques bichlorés $\text{CHCl}_2\text{-CO-CH}_2\text{CO-OC}^2\text{H}_5$ et $\text{CH}_3\text{-CO-CCl}_2\text{-CO.OC}^2\text{H}_5$, qu'on avait jusqu'alors confondus ; préparé pur le premier et étudié l'action que l'ammoniaque sèche exerce sur eux ;

4° Démontré que M. Mewes n'avait obtenu qu'un mélange de deux des isomères possibles de l'éther acétylacétique trichloré, préparé purs ces deux corps; je les ai différenciés;

5° Obtenu deux éthers acétylacétiques tétrachlorés, un éther acétylacétique pentachloré, un éther acétylacétique heptachloré, un éther acétylacétique octochloré et un éther acétylacétique neuf fois chloré;

6° Donné un mode de préparation des acétones trichlorées et tétrachlorées, et de l'acétone pentachlorée;

7° Montré que le chlore agit sur l'acétylacétate de méthyle comme sur l'éther acétylacétique, et préparé quelques dérivés chlorés de ce corps;

8° Vu que le chlore n'agit pas sur l'éther acétylacétique, comme le fait le chlorure de sulfuryle; que le chlore se met à des places différentes dans la molécule suivant qu'on emploie l'un ou l'autre de ces réactifs.

Dans la seconde partie de mon travail, j'ai :

1° Différencié l'éther carbacétylacétique de l'éther mé-sitiène-lactone-carbonique;

2° Fait l'étude du premier composé, qui n'avait pas été entreprise;

3° Préparé l'éther carbacétylacétique monochloré, trichloré et monobromé;

4° Obtenu un corps nouveau, en faisant réagir la phénylhydrazine sur l'éther carbacétylacétique;

5° Combiné le carbacétylacétate d'éthyle avec le bichlorure de mercure;

6° Montré l'existence de deux acides stéréochimiquement isomériques et dont j'ai établi les formules de constitution;

7° Préparé les sels de baryte, de cuivre et d'argent, et

l'éther éthylique de celui qui fond à 141° et le sel de baryte du second ;

8° Obtenu pour la première fois le carbacétylacétate de méthyle ;

9° Enfin j'ai donné un mode de production nouveau de l'acide déhydracétique.

J'ai été constamment guidé dans mon travail par MM. Ch. Friedel et A. Combes. Qu'ils veuillent bien me permettre de leur en exprimer de nouveau ici toute ma reconnaissance.

Vu et approuvé :

Paris, le 24 janvier 1891.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 24 janvier 1891.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Polarisation rotatoire.

Vu et approuvé :

Paris, le 24 janvier 1891.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 24 janvier 1891.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55.
